

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151841

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

---

(51)Int.Cl. H05K 3/46

H05K 3/38

---

(21)Application number : 2000-345322 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.2000 (72)Inventor : ICHIKAWA SHINICHIRO

---

## (54) METHOD OF MANUFACTURING MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a multilayer printed wiring board, for which there is no risk of short-circuiting between adjoining conductor circuits, signal delay or signal error will not be generated, and superior connection reliability under thermal cycling and high-temperature/high-humidity conditions is realized by forming a plating resist, in which no gap is formed under its bottom part and which has a flat surface.

**SOLUTION:** This method of manufacturing a multilayer printed wiring board contains the steps of (1) sticking a photosensitive dry film on an interlayer insulating resin layer on which a thin-film conductor layer has been formed; (2) forming a plating resist by applying exposure and development processes to the photosensitive dry film; and (3) forming conductor circuits in regions where the plating resin is not formed, wherein in the step (1), the photosensitive dry film is stuck after a roughened surface or a roughened layer has been formed on the surface of the thin-film conductor layer.

[Claim(s)]

[Claim 1]\*\* A process of sticking a photosensitive dry film on a resin insulating layer between layers in which a thin film conductor layer was formed, \*\* A process of forming plating resist by performing exposure and a development to said photosensitive dry film, And in [ are a manufacturing method of a multilayer printed wiring board including a process of forming a conductor circuit in \*\* plating-resist agensis part, and ] a process of the aforementioned \*\*, A manufacturing method of a multilayer printed wiring board characterized by sticking a photosensitive dry film after forming a roughened surface or a roughened layer in said thin film conductor layer surface.

[Claim 2]A manufacturing method of the multilayer printed wiring board according to claim 1 whose said roughened surface or average of roughness-height Ra of a roughened layer is 0.01-1 micrometer.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of a multilayer printed wiring board.

[0002]

[Description of the Prior Art]The multilayer printed wiring board called what is called a multilayer build-up wiring board is manufactured by the semiadditive process etc.

It is produced by laminating the conductor circuit by copper etc., and the resin insulating layer between layers by turns on the resin substrate reinforced with the about 0.6-1.5-mm glass fabrics etc. which are called a core.

Connection between the conductor circuits through the resin insulating layer between layers of this multilayer printed wiring board is made by the viahole.

[0003]Conventionally, the build-up multilayer printed wiring board is manufactured by the method indicated by JP,H9-130050,A etc., for example. That

is, a through hole is formed by forming a breakthrough in the copper clad laminate on which copper foil was stuck first, and performing non-electrolytic copper plating processing continuously. Then, carry out the etching process of the surface of a substrate to the shape of a conductive pattern, and a conductor circuit is formed. After forming a roughened surface in the surface of this conductor circuit by nonelectrolytic plating, etching, etc. and forming the resin insulating layer between layers on the conductor circuit which has that roughened surface, exposure and a development are performed or the opening for viaholes is formed by the lasing.

Then, the resin insulating layer between layers is formed through UV curing and this hardening.

[0004]After performing roughening formation processing to the resin insulating layer between layers, a thin electroless plating film is formed in the formed roughened surface. After forming plating resist on this electroless plating film, electroplating performs thickness attachment, it etches after plating-resist exfoliation, and a lower layer conductor circuit and the conductor circuit connected by the viahole are formed.

[0005]After forming the solder resist layer for protecting a conductor circuit as the outermost layer after repeating this, forming an opening in a solder resist layer, performing plating etc. to the conductor layer of the opening part and considering it as a pad, a build-up multilayer printed wiring board is manufactured by forming a solder bump.

[0006]In the manufacturing method of such a multilayer printed wiring board, plating resist stuck the photosensitive dry film on thin film conductor layers, such as a thin electroless plating film, and formed it by performing exposure and a development to this photosensitive dry film.

[0007]

[Problem to be solved by the invention]Thus, when sticking a photosensitive dry

film directly on the resin insulating layer between layers which has a thin film conductor layer on the surface, this thin film conductor layer, Since it may have denaturalized [ that a part of the surface has oxidized etc. and ] and the physical properties on the surface of a thin film conductor layer are not uniform, As shown in drawing 7, when the photosensitive dry film 18 was directly stuck on the thin film conductor layer 112, it was easy to generate bulging etc. in the photosensitive dry film 18 (refer to drawing 7 (a)). Therefore, when the plating resist 103 is formed by performing exposure and a development, If originate in this bulging, the surface of the plating resist 103 becomes wavelike, a void may be formed in that pars basilaris ossis occipitalis (refer to drawing 7 (b)) and the electroplating layer 113 is formed after this, The conductor circuit 105 which the electroplating layer 113 will be formed also in this gap part (refer to drawing 7 (c)), and is formed by performing removal of the plating resist 103 and the thin film conductor layer 112 might become the form where the pars basilaris ossis occipitalis spread (refer to drawing 7 (d)).

[0008]In a such-shaped conductor circuit, the interval of the pars basilaris ossis occipitalis of adjoining conductor circuits was narrow, and there was a problem of being easy to generate a short circuit between adjoining conductor circuits. Between the conductor circuits where width like last shipment=35/35 is narrow, the above problems arose especially easily. The above-mentioned last shipment is the width of a conductor wire, and the distance between conductor wires, and only calls this last shipment hereafter in this Description. In the such-shaped conductor circuit, it was hard to aim at consistency of the impedance of a multilayer printed wiring board, and signal delay and a signal error might occur.

[0009]this invention is made in order to solve such a problem, and it comes out. the purpose, since it is alike, a void is not formed and plating resist with the flat surface can be formed, There is no possibility that a short circuit may occur between adjoining conductor circuits, and neither signal delay nor a signal error occurs, but it is in providing the method of manufacturing the multilayer printed

wiring board which is excellent in connection reliability under heat cycle conditions and high humidity/temperature.

[0010]

[Means for solving problem]As a result of inquiring wholeheartedly towards realization of the above-mentioned purpose, this invention persons by forming a roughened surface or a roughened layer in the thin film conductor layer surface, The physical properties on the surface of a thin film conductor layer containing a roughened surface or a roughened layer become uniform, and again, Since the adhesion of a thin film conductor layer and a photosensitive dry film improves when both touch area increases when a photosensitive dry film is stuck to a thin film conductor layer by pressure, The contents which find out that plating resist of the rectangular shape stuck to the thin film conductor layer can be formed, and show it below were thought out to this invention considered as summary composition.

[0011]Namely, the manufacturing method of the multilayer printed wiring board of this invention, \*\* The process of sticking a photosensitive dry film on the resin insulating layer between layers in which the thin film conductor layer was formed, \*\* The process of forming plating resist by performing exposure and a development to the above-mentioned photosensitive dry film, And it is a manufacturing method of a multilayer printed wiring board including the process of forming a conductor circuit in \*\* plating-resist agenesis part, and in the process of the above-mentioned \*\*, after forming a roughened surface or a roughened layer in the above-mentioned thin film conductor layer surface, a photosensitive dry film is stuck.

[0012]As for the above-mentioned roughened surface or average-of-roughness-height Ra of a roughened layer, in the manufacturing method of the above-mentioned multilayer printed wiring board, it is desirable that it is 0.01·1 micrometer.

[0013]

[Mode for carrying out the invention] The process at which the manufacturing method of the multilayer printed wiring board of this invention sticks a photosensitive dry film on the resin insulating layer between layers in which \*\* thin film conductor layer was formed, \*\* The process of forming plating resist by performing exposure and a development to the above-mentioned photosensitive dry film, And in [ are a manufacturing method of a multilayer printed wiring board including the process of forming a conductor circuit in \*\* plating-resist agenesis part, and ] the process of the above-mentioned \*\*, After forming a roughened surface or a roughened layer (only henceforth [ both are doubled and ] a roughened surface etc.) in the above-mentioned thin film conductor layer surface, a photosensitive dry film is stuck.

[0014] In order to form a roughened surface etc. in the thin film conductor layer surface according to the manufacturing method of the multilayer printed wiring board of such this invention, Since the adhesion of a thin film conductor layer and a photosensitive dry film improves when both touch area increases when the physical properties on the surface of a thin film conductor layer become uniform and a photosensitive dry film is stuck to a thin film conductor layer by pressure, When a photosensitive dry film is stuck on this thin film conductor layer, bulging etc. do not occur in a photosensitive dry film, but plating resist of a thin film conductor layer and the stuck rectangular shape can be formed.

[0015] Therefore, if a conductor circuit is formed in a plating-resist agenesis part after forming plating resist, The section can form the conductor circuit of rectangular shape, there is no possibility that a short circuit may occur between adjoining conductor circuits, and neither signal delay nor a signal error occurs, but the multilayer printed wiring board which is excellent in connection reliability under heat cycle conditions and high-humidity/temperature can be manufactured.

[0016] In the manufacturing method of this invention, in the process of sticking a photosensitive dry film on the resin insulating layer between layers in which the

thin film conductor layer was formed, after forming a roughened surface etc. in the above-mentioned thin film conductor layer surface, a photosensitive dry film is stuck.

[0017]As a method of forming the above-mentioned roughened surface, an etching process is mentioned and oxidation-reduction processing, nonelectrolytic plating processing, etc. are mentioned as a method of forming the above-mentioned roughened layer, for example. In these, an etching process is desirable. This is because the conductor layer which was excellent in adhesion by electroplating can be formed directly, without passing other layers on the thin film conductor layer surface when a roughened surface is formed by processing the thin film conductor layer surface.

[0018]As an etching reagent used when performing the above-mentioned etching process, the mixed water solution of organic acid and the second copper complex, the mixed liquor of hydrogen peroxide solution, sulfuric acid, and tetrazole, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned oxidation-reduction processing, the solution containing  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaClO}_2$ , and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  is made into an oxidation bath, for example, and the oxidation-reduction processing etc. which make a reduction bath the solution containing  $\text{NaOH}$  and  $\text{NaBH}_4$  are mentioned. As the above-mentioned nonelectrolytic plating processing, Cu-nickel-P needlelike alloy-plating processing etc. are mentioned, for example.

[0019]As for average-of-roughness-height  $\text{Ra}$ , such as the above-mentioned roughened surface, it is desirable that it is 0.01-1 micrometer. If the adhesion of above-mentioned average-of-roughness-height  $\text{Ra}$  of a thin film conductor layer and plating resist seldom improves in less than 0.01 micrometer but above-mentioned average-of-roughness-height  $\text{Ra}$  exceeds 1 micrometer on the other hand, When exfoliating plating resist, this plating resist may remain on the thin film conductor layer surface including a roughened surface etc., Next, when etching removes the thin film conductor layer under plating resist, an etching reagent may permeate easily, a thin film conductor layer cannot be removed

certainly, but this may cause a short circuit. It is 0.1-0.5 micrometer more desirably. It is because it is compatible with sufficient balance in the opposite characteristic of the adhesion of a thin film conductor layer and plating resist, and the exfoliation ease of plating resist if it is this range.

[0020]Drawing 1 (a) - (d) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention. In the manufacturing method of such a multilayer printed wiring board of this invention, since the roughened surface 22 is formed on the thin film conductor layer 112 and the photosensitive dry film 18 is further stuck on it as shown in drawing 1, bulging etc. do not occur in the photosensitive dry film 18 (refer to drawing 1 (a)). Therefore, by performing exposure and a development, a void is not formed in a pars basilaris ossis occipitalis, and a section can form the plating resist 103 of rectangular shape (refer to drawing 1 (b)). Therefore, when electroplating is given after this, it excels in adhesion with a thin film conductor layer, By a section's being able to form the electroplating layer 113 of rectangular shape (refer to drawing 1 (c)), exfoliating the plating resist 103 further, and removing a thin film conductor layer by an etching process, There is no possibility that a short circuit may occur between adjoining conductor circuits, and the conductor circuit 105 which is excellent in adhesion with the resin insulating layer between layers or a solder resist layer can be formed (refer to drawing 1 (d)).

[0021]Next, the manufacturing method of the multilayer printed wiring board of such this invention is explained briefly [ process order ].

[0022](1) Produce first the wiring board which has a lower layer conductor circuit on the surface of a resin substrate. As a resin substrate, the resin substrate which has an inorganic fiber is desirable, and, specifically, a woven glass fabric epoxy group board, a woven glass fabric polyimide substrate, a woven glass fabric bismaleimide triazine resin substrate, a woven glass fabric fluororesin board, etc. are mentioned, for example. The copper clad laminate which stuck copper foil on

both sides of the above-mentioned resin substrate may be used.

[0023]Usually, a breakthrough is provided in this resin substrate with a drill, nonelectrolytic plating is performed to the wall surface and copper foil surface of this breakthrough, and a through hole is formed in them. As nonelectrolytic plating, copper plating is preferred. Electroplating may be performed for thickness attachment of copper foil. As this electroplating, copper plating is preferred. Then, roughening treatment may be performed to a through hole wall etc., a through hole may be filled up with resin paste etc., and a wrap conductive layer may be formed for that surface in nonelectrolytic plating or electroplating.

[0024]As the method of the above-mentioned roughening treatment, melanism (oxidation)-reduction processing, the spray treatment by the mixed water solution of organic acid and the second copper complex, processing by a Cu-nickel-P needlelike alloy plating, etc. are mentioned, for example. A lower layer conductor circuit is formed by using the technique of photo lithography, and forming etching resist on the solid pattern of the copper formed the whole surface on a substrate, through the above-mentioned process, then etching. Then, if needed, it is etched by formation of a conductor circuit and the portion used as a crevice may be filled up with resin etc.

[0025](2) Next, perform roughening treatment to the formed lower layer conductor circuit as occasion demands. As the method of roughening treatment, the above-mentioned method, i.e., melanism (oxidation)-reduction processing, the spray treatment by the mixed water solution of organic acid and the second copper complex, processing by a Cu-nickel-P needlelike alloy plating, etc. are mentioned. Adhesion with the resin insulating layer between layers which forms the layer which consists of resin on the surface of a lower layer conductor circuit, and is formed on it may be secured by immersing the substrate which did not perform roughening treatment to a lower layer conductor circuit but with which the lower layer conductor circuit was formed in it in the solution which dissolved the resinous principle.

[0026](3) Next, form the resin insulating layer between layers in both sides of the wiring board which has the lower layer conductor circuit produced above (2). As a material of the above-mentioned resin insulating layer between layers, thermosetting resin, thermoplastics, the resin that sensitized some thermosetting resin, or these compound resin can be used. The resin insulating layer between layers may apply and form unhardened resin, and may bond by thermo-compression and form an unhardened resin film. The resin film in which metal layers, such as copper foil, were formed in one side of an unhardened resin film may be stuck. When using such a resin film, after etching the metal layer of viahole formed parts, it irradiates with a laser beam and an opening is provided. Copper foil with resin, etc. can be used as a resin film in which the metal layer was formed.

[0027]As an example of the material which forms the resin insulating layer between these layers, polyolefin system resin, polyphenylene system resin (PPE, PPO, etc.), fluororesin, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned polyolefin system resin, for example The above-mentioned polyethylene, polypropylene, Polyisobutylene, polybutadiene, polyisoprene, 2-norbornene, The copolymer of 5-ethylidene-2-norbornene and these resin, etc. are mentioned, and ethyl / tetrafluoroethylene copolymerization resin (ETFE), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), etc. are mentioned as the above-mentioned fluororesin, for example.

[0028]The resin composite for roughened surface formation can also be used as compound resin of thermosetting resin and thermoplastics, for example.

[0029]To the roughening solution which consists of at least one sort chosen from acid, alkali, and an oxidizer as the above-mentioned resin composite for roughened surface formation, for example, in the heat resistant resin matrix which is not hardened [ poorly soluble ], That etc. by which the substance of fusibility was distributed to the roughening solution which consists of at least one sort chosen from acid, alkali, and an oxidizer are mentioned. When the same time immersion

is carried out, the word of the above "poor solubility" and "fusibility" says relatively what has an early dissolution rate as "fusibility" to the same roughening solution for convenience, and calls "poor solubility" relatively what has a late dissolution rate to it for convenience.

[0030]When using the above-mentioned roughening solution for the resin insulating layer between layers and forming a roughened surface as the above-mentioned heat resistant resin matrix, what can hold the form of a roughened surface is preferred, for example, thermosetting resin, thermoplastics, these complexes, etc. are mentioned. By using a photopolymer, exposure and a development may be used for the resin insulating layer between layers, and the opening for viaholes may be formed.

[0031]As the above-mentioned thermosetting resin, an epoxy resin, phenol resin, polyimide resin, polyolefin resin, a fluoro-resin, etc. are mentioned, for example. When sensitizing the above-mentioned thermosetting resin, a heat-curing group is made to acrylic (meta)-ization-react using methacrylic acid, acrylic acid, etc. Especially the acrylate (meta) of an epoxy resin is desirable. The epoxy resin which has two or more epoxy groups in one molecule is more desirable. It not only can form an above-mentioned roughened surface, but since it excels in heat resistance etc., concentration of stress does not occur in a conductor circuit, but it is hard to generate exfoliation between a conductor circuit and the resin insulating layer between layers under heat cycle conditions.

[0032]As the above-mentioned thermoplastics, phenoxy resin, polyether sulphone, polysulfone, poly phenylene sulfone, a polyphenylene sulfide, a polyphenyl ether, polyether imide, etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0033]It is desirable that it is at least one sort as which the substance of fusibility is chosen from an inorganic particle, a resin particle, metal particles, a rubber particle, liquid phase resin, and liquid phase rubber to the roughening solution which consists of at least one sort chosen from the above-mentioned acid, alkali,

and an oxidizer.

[0034]As the above-mentioned inorganic particle, an aluminium compound, a lime compound, a potassium compound, a magnesium compound, a silicon compound, etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0035]As the above-mentioned aluminium compound, they are mentioned by alumina, aluminium hydroxide, etc. and, for example as the above-mentioned lime compound, For example, they are mentioned by calcium carbonate, calcium hydroxide, etc. and as the above-mentioned potassium compound, For example, potassium carbonate etc. are mentioned, as the above-mentioned magnesium compound, magnesia, a dolomite, basic magnesium carbonate, talc, etc. are mentioned, and silica, zeolite, etc. are mentioned as the above-mentioned silicon compound, for example. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0036]Dissolution removal of the above-mentioned alumina particle can be carried out by fluoric acid, and dissolution removal of the calcium carbonate can be carried out with chloride. Dissolution removal of sodium content silica or the dolomite can be carried out by an alkaline aqueous solution.

[0037]As the above-mentioned resin particle, what consists of thermosetting resin, thermoplastics, etc. is mentioned, for example, When immersed in the roughening solution which consists of at least one sort chosen from acid, alkali, and an oxidizer, Especially if a dissolution rate is earlier than the above-mentioned heat resistant resin matrix, will not be limited, but specifically, For example, amino resin (melamine resin, urea resin, guanamine resin, etc.), an epoxy resin, phenol resin, phenoxy resin, polyimide resin, polyphenylene resin, polyolefin resin, a fluoro-resin, bismaleimide triazine resin, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0038]The above-mentioned epoxy resin can be arbitrarily manufactured by choosing the kind and hardening agent of oligomer for a poorly soluble thing to

what is dissolved in acid or an oxidizer, and these. For example, although the resin which stiffened the bisphenol A type epoxy resin with the amine system hardening agent melts into chromic acid very well, the resin which stiffened cresol novolak type epoxy resin with the imidazole hardening agent cannot dissolve in chromic acid easily.

[0039]The above-mentioned resin particle needs to carry out curing treatment beforehand. It is because the above-mentioned resin particle dissolves in the solvent in which a resin matrix is dissolved, so it will be mixed uniformly and dissolution removal only of the resin particle can be selectively carried out with neither acid nor an oxidizer, unless it makes it harden.

[0040]As the above-mentioned metal particles, gold, silver, copper, tin, zinc, stainless steel, aluminum, nickel, iron, lead, etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may be used together two or more sorts. The surface may be covered with resin etc. in order that the above-mentioned metal particles may secure insulation.

[0041]As the above-mentioned rubber particle, an acrylonitrile butadiene rubber, polychloroprene rubber, polyisoprene rubber, acrylic rubber, multi-\*\* system rigidity rubber, fluorocarbon rubber, urethane rubber, silicone rubber, ABS plastics, etc. are mentioned, for example.

[0042]The acrylonitrile-butadiene rubber (meta) containing various modified polybutadiene rubbers, such as polybutadiene rubber, epoxy denaturation, urethane denaturation, and acrylonitrile (meta) denaturation, and a carboxyl group, etc. can also be used as the above-mentioned rubber particle, for example. It becomes easy to dissolve this rubber particle in acid or an oxidizer by using these rubber particles. That is, when acid other than strong acid can also dissolve when dissolving a rubber particle using acid, and dissolving a rubber particle using an oxidizer, permanganic acid with comparatively weak oxidizing power can also dissolve. Even when chromic acid is used, it can dissolve by low concentration. Therefore, neither acid nor an oxidizer remains on the resin insulating layer

surface between layers, after roughened surface formation, when giving catalysts, such as a palladium chloride, a catalyst is not given or a catalyst does not oxidize, so that it may mention later. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0043]When two or more sorts are mixed and it uses the substance of the above-mentioned fusibility, as a combination of the substance of two sorts of fusibility to mix, the combination of a resin particle and an inorganic particle is desirable.

While both of conductivity can be hurt low and can secure the insulation of the resin insulating layer between layers, It is because it is easy to aim at adjustment of thermal expansion between poorly soluble resin, a crack does not occur in the resin insulating layer between layers which consists of a resin composite for roughened surface formation and exfoliation does not occur between the resin insulating layer between layers, and an upper layer conductor circuit.

[0044]As the above-mentioned liquid phase resin, the unhardened solution of the above-mentioned thermosetting resin can be used, and epoxy unhardened oligomer, the mixed liquor of an amine system hardening agent, etc. are mentioned as an example of such liquid phase resin, for example. Polybutadiene rubber, epoxy denaturation above-mentioned, for example as the above-mentioned liquid phase rubber, Unhardened solutions, such as acrylonitrile-butadiene rubber (meta) containing various modified polybutadiene rubbers, such as urethane denaturation and acrylonitrile (meta) denaturation, and a carboxyl group, etc. can be used.

[0045]in preparing the above-mentioned photosensitive resin composition using the above-mentioned liquid phase resin or liquid phase rubber, a heat resistant resin matrix and the substance of fusibility do not dissolve uniformly -- it is necessary to choose these substances like (that is, phase separation is carried out - as) By mixing a heat resistant resin matrix with the above-mentioned selected standard, and the substance of fusibility, The photosensitive resin composition in the state where the "island" of a heat resistant resin matrix is distributing in the

"sea" of the state which the "island" of liquid phase resin or liquid phase rubber is distributing in the "sea" of the above-mentioned heat resistant resin matrix, liquid phase resin, or liquid phase rubber can be prepared.

[0046]And after stiffening the photosensitive resin composition of such a state, a roughened surface can be formed by removing liquid phase resin or liquid phase rubber of the "sea" or an "island."

[0047]As acid used as the above-mentioned roughening solution, although organic acid, such as phosphoric acid, chloride, sulfuric acid, nitric acid, formic acid, acetic acid, etc. are mentioned for example, in these, it is desirable to use organic acid. It is because it is hard to make the metallic conductor layer exposed from a viahole corrode when roughening treatment is carried out. As the above-mentioned oxidizer, it is desirable to, use the solution of chromic acid, chromate acid mixture, and alkaline permanganates (potassium permanganate etc.), etc. for example. As the above-mentioned alkali, solution, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, is desirable.

[0048]As for the mean particle diameter of the substance of the above-mentioned fusibility, 10 micrometers or less are desirable. A big coarse particle and mean particle diameter may use it combining small particles relatively [ mean particle diameter / the mean particle diameter of 2 micrometers or less ]. That is, it is combining the substance of the fusibility whose mean particle diameter is 0.1-0.5 micrometer, and the substance of the fusibility whose mean particle diameter is 1-2 micrometers etc.

[0049]Thus, when an average particle, a relatively big coarse particle, and mean particle diameter combine small particles relatively, the dissolution residue of an electroless plating film can be eliminated, the amount of palladium catalysts under plating resist can be lessened, and a still shallower and complicated roughened surface can be formed. By forming a complicated roughened surface, even if unevenness of a roughened surface is small, practical peel strength is maintainable. Mean particle diameter exceeds 0.8 micrometer, the above-

mentioned coarse particle is less than 2.0 micrometers, and, as for particles, it is desirable for mean particle diameter to be 0.1-0.8 micrometer.

[0050]That a shallow and complicated roughened surface can be formed by combining the above-mentioned coarse particle and particles, The anchor formed even if dissolution removal of these particles is carried out to the particle diameter to be used being less than 2 micrometers in mean particle diameter in a coarse particle becomes shallow, and the particles removed, Relatively, since it is a mixed granule child of particles with small particle diameter relatively to a coarse particle with big particle diameter, the roughened surface formed becomes complicated. By forming such a complicated roughened surface, practical peel strength is maintainable also in a shallow roughened surface.

[0051]Roughening advances too much that the particle diameter used in this case is less than 2 micrometers in mean particle diameter in a coarse particle, a void is not generated, and the formed resin insulating layer between layers is excellent in layer insulation nature. In the above-mentioned resin composite for roughened surface formation, the particle diameter of the substance of fusibility is the length of the longest portion of the substance of fusibility.

[0052]Mean particle diameter exceeds 0.8 micrometer and a coarse particle is less than 2.0 micrometers, and if mean particle diameter is 0.1-0.8 micrometer, particles, In general, the depth of a roughened surface will be about  $R_{max}=3$ micrometer, and in a semiadditive process. It can also remove the palladium catalyst under an electroless plating film easily, and it can not only be easy to carry out etching removal of the electroless plating film, but can maintain practical peel strength 1.0 - 1.3 kg/cm.

[0053]The form in particular of the substance of the above-mentioned fusibility is not limited, but a globular shape, a granular type, etc. are mentioned. As for the form of the substance of the above-mentioned fusibility, it is desirable that it is uniform form. It is because the roughened surface which has unevenness of uniform granularity can be formed.

[0054]The above-mentioned resin composite for roughened surface formation may contain an organic solvent so that it can apply to substrate superiors, and it could be fabricated by film state so that it could be stuck to substrate superiors by pressure (henceforth the resin film for roughened surface formation). As for the content, when the above-mentioned resin composite for roughened surface formation contains an organic solvent, it is desirable that it is 10 or less weight %.

[0055]As for the substance of the above-mentioned fusibility, in the above-mentioned resin film for roughened surface formation, it is desirable to distribute almost uniformly in the above-mentioned heat resistant resin matrix. Even if the roughened surface which has unevenness of uniform granularity can be formed and it forms a viahole and a through hole in a resin film, it is because adhesion with the upper layer conductor circuit formed on it is securable. The above-mentioned resin film for roughened surface formation may be formed so that the substance of fusibility may be contained only in the layer part which forms a roughened surface. Except the layer part of the resin film for roughened surface formation, since it is not exposed to acid or an oxidizer by it, the insulation between the conductor circuits through the resin insulating layer between layers is kept certain by it.

[0056]As for loadings of a substance of fusibility currently distributed in poorly soluble resin, in the above-mentioned resin film for roughened surface formation, 3 to 40 weight % is desirable to a resin film for roughened surface formation. If loadings of a substance of fusibility may be unable to form a roughened surface which has desired unevenness in less than 3 weight % and exceed 40 weight %, When a substance of fusibility is dissolved using acid or an oxidizer, it may dissolve to the depths of a resin film, and insulation between conductor circuits through a resin insulating layer between layers which consists of resin films cannot be maintained, but it may become a cause of a short circuit.

[0057]As for the above-mentioned resin film for roughened surface formation, it is desirable to contain an ingredient of a hardening agent and others, etc. in addition

to a substance of the above-mentioned fusibility and the above-mentioned heat resistant resin matrix. As the above-mentioned hardening agent, for example An imidazole series hardening agent, an amine system hardening agent, Organic phosphine system compounds, such as that which \*\*\*\*\*ed a guanidinium system hardening agent, and epoxy adducts of these hardening agents and these hardening agents, triphenyl phosphine, and tetraphenyl phosphonium tetraphenylborate, etc. are mentioned.

[0058]As for content of the above-mentioned hardening agent, it is desirable that it is 0.05 to 10 weight % to a resin film for roughened surface formation. In less than 0.05 weight %, since hardening of a resin film for roughened surface formation is insufficient, a degree by which acid and an oxidizer invade into a resin film for roughened surface formation becomes large, and the insulation of a resin film for roughened surface formation may be spoiled. On the other hand, when it exceeds 10 weight %, a superfluous hardening agent component may denature a presentation of resin, and a fall of reliability may be caused.

[0059]As the above and other ingredients, fillers, such as an inorganic compound which does not influence formation of a roughened surface, or resin, are mentioned, for example. As the above-mentioned inorganic compound, silica, alumina, a dolomite, etc. are mentioned and polyimide resin, a poly acrylic resin, polyamide imide resin, polyphenylene resin, melanin resin, olefin system resin, etc. are mentioned as the above-mentioned resin, for example. By making these fillers contain, consistency, heat-resistant and chemical-resistant improvement, etc. in a coefficient of thermal expansion can be aimed at, and performance of a printed wired board can be raised.

[0060]The above-mentioned resin film for roughened surface formation may contain a solvent. As the above-mentioned solvent, aromatic hydrocarbon, such as ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, and cyclohexanone, ethyl acetate, butyl acetate, a cellosolve acetate, toluene, xylene, etc. are mentioned, for example. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0061](4) Next, while hardening a resin insulating layer between layers, form an opening for viaholes by performing exposure and a development, or lasing to a resin insulating layer between the layer. In the case of heat-curing resin, polyolefin system resin, cycloolefin system resin, etc., a resin matrix of a resin composite for roughened surface formation carries out using a laser beam, oxygen plasma, etc., and an opening of a resin insulating layer between layers is performed in an exposure development, when it is a photopolymer. After sticking the circle pattern side on a photosensitive resin insulating layer between layers and laying a photo mask (a glass substrate is good) in which a circle pattern for opening formation for viaholes was drawn, an exposure development is exposed and is performed by being immersed in processing liquid or carrying out the spray of the processing liquid. By stiffening a resin insulating layer between layers formed on a conductor circuit which has a roughened surface of sufficient uneven shape, a resin insulating layer between layers excellent in adhesion with a conductor circuit can be formed.

[0062]When providing the opening for viaholes using the above-mentioned laser beam, as a laser beam to be used, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) laser, ultraviolet laser, excimer laser, an YAG laser, etc. are mentioned, for example. In these, excimer laser and the carbon dioxide gas laser of a short pulse are preferred.

[0063]Excimer laser by using the mask etc. in which penetration light was formed in the portion which forms the opening for buyer holes so that it may mention later, It is because many openings for buyer holes can be formed at once, and the carbon dioxide gas laser of a short pulse has little resin remaining in an opening and the damage to resin of the periphery of an opening is small.

[0064]It is desirable also in excimer laser to use the excimer laser of a hologram system. A hologram system is a system which irradiates an object with a laser beam via a hologram, a condenser, a leather mask, a transfer lens, etc., and many openings can be once formed in the resin insulating layer between layers efficiently by exposure by using this system.

[0065]As for the pulse interval, when using carbon dioxide gas laser, it is desirable that it is a  $10^{-4} \cdot 10^{-8}$  second. As for time to irradiate with the laser for forming an opening, it is desirable that it is 10 to 500 microseconds. As for the path of the above-mentioned breakthrough, in order that the breakthrough of the mask in which the breakthrough was formed in the portion which forms puncturing for viaholes may make spot form of a laser beam a perfect circle, it is necessary to be a perfect circle and about 0.1·2 mm is desirable.

[0066]When an opening is formed in a laser beam and especially carbon dioxide gas laser is used, it is desirable to perform desmear treatment. The above-mentioned desmear treatment can be performed using the oxidizer which consists of solution, such as chromic acid and a permanganate. It may process by oxygen plasma, the mixed plasma of  $CF_4$  and oxygen, corona discharge, etc. Surface treatment can also be carried out by irradiating with ultraviolet rays using a low-pressure mercury lamp.

[0067](5) Next, roughen the surface of the resin insulating layer between layers which provided the opening for viaholes as occasion demands. When the resin insulating layer between layers is formed using the resin composite for roughened surface formation, roughening of the resin insulating layer between layers is performed by carrying out dissolution removal of the heat resistant resin particle etc. which exist in the surface of the resin composition layer for roughened surface formation with acid or an oxidizer. As for the height of the roughened surface formed by acid treatment etc.,  $R_{max}=0.01\cdot20$ micrometer is desirable. It is for securing adhesion with a conductor circuit. In a semiadditive process, 0.1·5 micrometers is especially desirable. It is because a metal layer is removable, securing adhesion.

[0068]When performing the above-mentioned acid treatment, it is desirable to be able to use organic acid, such as phosphoric acid, chloride, sulfuric acid or formic acid, and acetic acid, and to use especially organic acid. It is because it is hard to make the metallic conductor layer exposed from a viahole corrode when

roughening formation processing is carried out. As for the above-mentioned oxidation treatment, it is desirable to use chromic acid and permanganates (potassium permanganate etc.).

[0069](6) Next, form in the surface of the opening of the resin insulating layer between layers, and a viahole the thin film conductor layer which consists of metal, such as Cu, nickel, P, Pd, Co, and W. The above-mentioned thin film conductor layer may consist of independent metal, and may consist of two or more sorts of metal. The number of the above-mentioned thin film conductor layers may be one, and they may be more than two-layer. As for the thickness of this thin film conductor layer, 0.1·5 micrometers is desirable, and its 0.5-2 micrometers are more desirable. As for the above-mentioned thin film conductor layer, it is desirable to form by performing sputtering, plating or sputtering, and plating.

[0070](7) Next, form a roughened surface etc. in the above-mentioned thin film conductor layer surface. The above-mentioned roughened surfaces are formed by performing an etching process, melanism-reduction processing, or nonelectrolytic plating processing, as mentioned above.

(8) Then, form plating resist on a thin film conductor layer including the roughened surface etc. which were formed above (7). This plating resist is formed by performing exposure and a development, after sticking a photosensitive dry film on a thin film conductor layer including a roughened surface etc.

[0071](9) Next, perform electroplating by making into a plating bar a thin film conductor layer including the roughened surface etc. which were formed on the resin insulating layer between layers, and carry out thickness attachment of the conductor circuit. As for the thickness of an electroplating film, 5·30 micrometers is preferred. As the above-mentioned electroplating, it is desirable to use copper plating. At this time, it is good also as a filled beer structure to fill up the opening for viaholes with electroplating.

[0072](10) After forming an electroplating film, plating resist is exfoliated, and etching removes a thin film conductor layer including the roughened surface etc.

which existed under plating resist, and let it be the independent conductor circuit. As an etching reagent, persulfate solution, such as a sulfuric acid-hydrogen-peroxide-solution solution, ammonium persulfate, sodium persulfate, and potassium persulfate, ferric chloride, the solution of a cupric chloride, chloride, nitric acid, heat dilute sulfuric acid, etc. are mentioned, for example. A roughened surface may be formed simultaneously with etching between conductor circuits using the etching reagent containing the second copper complex mentioned above and organic acid.

[0073](11) By necessity, it is (3). The process of (10) is repeated, further, as occasion demands, nonelectrolytic plating, etching, etc. are performed on the conditions same to the conductor circuit of the top layer as the process of the above (3), and a roughened layer or a roughened surface is formed on the conductor circuit of the top layer.

[0074]Next, a solder resist layer is formed by applying a solder resist resin composition to a substrates face including the conductor circuit of the top layer by the roll coater method etc., performing opening processing by lasing, exposure, a development, etc., and performing curing treatment etc. And manufacture of a printed wired board is ended by forming a solder bump in the opening part of a solder resist layer after this.

[0075]Plasma treatment, such as oxygen and a carbon tetrachloride, may be performed timely at this process for refining of the alphabetic printing process for forming a product recognition character etc., or a solder resist layer. Although the above method is based on a semiadditive process, a fully-additive process may be used for it.

[0076]

[Working example]Hereafter, this invention is explained still in detail.

[0077](Embodiment 1)

A. In n-heptane of production (i) 500ml of the resin film which consists of a polyolefin-system-resin constituent, 104g of styrene and the butyl lithium 10.8g

were dissolved, and it heated at 70 \*\* for 3 hours.

(ii) While the capacity factor of ethylene-butadiene blew the mixed gas of 3:1 into the solution which performed the above-mentioned processing, it was neglected at 70 \*\* for 5 hours.

[0078](iii) n-heptane was removed by adding I<sub>2</sub> further and neglecting it at 100 \*\* after this, for 1 hour.

(iv) Acetone washed the remaining output and an unreacted material and LiI were removed. Then, it mixed so that particle diameter might distribute at 0.1 micrometer, without blending and condensing spherical melanin and spherical melanin whose particle diameter is 0.05 micrometer at a rate of 2:1.

[0079](v) (iv) making it dissolve in 500 ml of n-heptane again, and 50 g of the mixture obtained at the process, After having heated slowly by a part for 1 more \*\*/after having opened this solution thinly on the polyethylene terephthalate film after melting 1 more g of benzoyl peroxide, and heating this film state thing to 50 \*\*, and amounting to 100 \*\*, the solvent was removed by neglecting it for 30 minutes. Thus, the resin film which consists of polyolefine oligomer of a 40-micrometer-thick semi hardened state was obtained.

[0080]B. Preparation (i) of a resin filler The mean particle diameter coated with the silane coupling agent on bisphenol female mold epoxy monomer (oil recovery shell company make and molecular weight:310, YL983U) 100 weight section and the surface at 1.6 micrometers. the diameter of grain of maximum size -- a SiO<sub>2</sub> spherical particle (Admer textile company make.) of 15 micrometers or less CRS 1101-CE170 weight section and leveling agent (Sannopuko PERENORU S4) 1.5 weight section were taken in the container, and the viscosity prepared the resin filler of 40 · 50 Pa·s at 23\*\*1 \*\* by carrying out stirring mixing. Imidazole hardening agent (made in [ Shikoku Chemicals ], 2E4 MZ-CN) 6.5 weight section was used as a hardening agent.

[0081]C. Copper clad laminate which the 18-micrometer copper foil 8 laminates to both sides of the substrate 1 which consists of glass epoxy resin with a

manufacturing method (1) thickness of 0.8 mm or BT (bismaleimide triazine) resin of a printed wired board was made into the charge of a start material (refer to drawing 2 (a)). First, the lower layer conductor circuit 4 and the through hole 9 were formed in both sides of the substrate 1 by carrying out drill drilling of this copper clad laminate, performing nonelectrolytic plating processing, and etching into pattern state.

[0082](2) The substrate in which the through hole 9 and the lower layer conductor circuit 4 were formed is washed in cold water, NaOH (10 g/l), NaClO<sub>2</sub> (40 g/l) after drying, the solution containing Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (6 g/l) -- melanism -- the blackening treatment made into a bath (oxidation bath). And reduction processing which makes a reduction bath the solution containing NaOH (10 g/l) and NaBH<sub>4</sub> (6 g/l) was performed, and the roughened surfaces 4a and 9a were formed in all the surfaces of the lower layer conductor circuit 4 including the through hole 9 (refer to drawing 2 (b)).

[0083](3) After preparing the resin filler indicated to the above-mentioned B, the layer of the resin filler 10 was formed in the inside of the through hole 9, and the conductor circuit non-molding part of one side of the substrate 1 and the outer edge section of the conductor circuit 4 within 24 hours after preparation by the following method. That is, after pushing in a resin filler in a through hole using a squeegee, it was made to dry on 100 \*\* and the conditions for 20 minutes first. Next, the mask in which the portion equivalent to a conductor circuit agenesis part carried out the opening was laid on the substrate, the layer of the resin filler 10 was formed in the conductor circuit agenesis part used as a crevice using the squeegee, and it was made to dry on 100 \*\* and the conditions for 20 minutes (refer to drawing 2 (c)).

[0084](4) One side of a substrate which finished processing of the above (3) by belt sander polish using the belt abrasive paper (made by Sankyo Rikagaku) of #600. The upper part of the layer of the resin filler 10 formed in the layer and conductor circuit agenesis part of the resin filler 10 formed in the conductor circuit outer edge

section was ground, and, subsequently buffing for removing the crack by the above-mentioned belt sander polish was performed. Such a series of polishes were similarly performed about the field of another side of a substrate. If needed, it may etch before and after polish and flattening of the roughened surface 4a formed in the land 9a and the lower layer conductor circuit 4 of the through hole 9 may be carried out. Then, it carried out at 100 \*\* for 1 hour, heat-treatment of 1 hour was performed at 150 \*\*, and the layer of the resin filler was stiffened thoroughly.

[0085]Thus, flattening of the layer part of the resin filler 10 and the surface of the lower layer conductor circuit 4 which were formed in the through hole 9 or the conductor circuit agenesis part is carried out, The insulating substrate which the resin filler 10 and the side 4a of the lower layer conductor circuit 4 stuck firmly via the roughened surface, and the internal surface 9a and the resin filler 10 of the through hole 9 stuck firmly via the roughened surface was obtained (refer to drawing 2 (d)).

[0086](5) Next, by spraying an etching reagent on both sides of the substrate which finished processing of the above (4) by a spray, and etching the surface of the lower layer conductor circuit 4 and the land surface of the through hole 9 by which flattening was once carried out, The roughened surfaces 4a and 9a were formed in all the surfaces of the lower layer conductor circuit 4 (refer to drawing 3 (a)). As an etching reagent, the etching reagent (mEq company make, mEq dirty bond) which consists of imidazole copper (II) complex 10 weight section, glycolic acid 7 weight section, and potassium chloride 5 weight section was used.

[0087](6) Next, the film which consists of a polyolefin-system-resin constituent with a thickness of 40 micrometers produced in the above-mentioned A was stuck by pressure and laminated to both sides of the substrate by the temperature of 160 \*\*, and pressure 1MPa, and the resin insulating layer 2 between layers which consists of the above-mentioned polyolefin-system-resin constituent was formed in them (refer to drawing 3 (b)). The thickness of the formed resin insulating layer between layers was 30 micrometers.

[0088](7) Next, the opening 6 for viaholes 80 micrometers in diameter was formed in the resin insulating layer 2 between layers which consists of a polyolefin-system-resin constituent in excimer laser with a wavelength of 0.248 micrometer (refer to drawing 3 (c)). Then, desmear treatment was performed using oxygen plasma.

[0089](8) Next, sputtering which targeted nickel was performed on condition of for [ atmospheric pressure / of 0.6 Pa /, temperature / of 80 \*\* / electric power 200W, and time ] 5 minutes using SV-4540 by Japan vacuum-technology incorporated company, and the Ni-metal layer 12a was formed in the surface of the resin insulating layer 2 between layers (refer to drawing 3 (d)). At this time, the thickness of the formed Ni-metal layer 12a was 0.1 micrometer.

[0090](9) Next, sputtering which targeted Cu was performed on condition of for [ atmospheric pressure / of 0.6 Pa /, temperature / of 80 \*\* / electric power 200W, and time ] 5 minutes using the above-mentioned SV-4540, and the 0.5-micrometer-thick Cu metal layer 12b was formed in the surface of the Ni-metal layer 12a. (Refer to drawing 4 (a)).

[0091](10) Then, average-of-roughness-height Ra formed in the surface of the Cu metal layer 12b the roughened surface (not shown) which is 0.3 micrometer using the etching reagent used above (5) and the same etching reagent. Measurement of average-of-roughness-height Ra was performed using surface roughness shape measuring apparatus (the Tokyo Seimitsu Co., Ltd. make, surfboard COM 130A/480A).

[0092](11) The 15-micrometer-thick plating resist 3 was formed from sticking a commercial photosensitive dry film on a roughened surface, laying a mask, exposing by 100 mJ/cm<sup>2</sup>, and performing a development in sodium carbonate solution 0.8% (refer to drawing 4 (b)).

[0093](12) Subsequently, electrolytic copper plating was performed to the resist agenesis part on condition of the following, and the 15-micrometer-thick electrolytic copper plating film 13 was formed (refer to drawing 4 (c)).

[Electroplating solution]

Sulfuric acid 2.24 mol/l copper sulfate 0.26 mol/l additive agent 19.5 ml/l (made in ATOTEKKU Japan, KAPARASHIDO HL)

[Electroplating conditions]

Current density 1 A/dm<sup>2</sup> time 65 part temperature 22\*\*2 \*\* [0094](13) After carrying out the strip of the plating resist in KOH solution 5% further, The etching process of the Cu metal layer 12b and Ni-metal layer 12a electroless plating film including the roughened surface under the plating resist was carried out with the mixed liquor of sulfuric acid and hydrogen peroxide, and dissolution removal was carried out and it was considered as the independent upper layer conductor circuit 5 (the viahole 7 is included) (refer to drawing 4 (d)).

[0095](14) Then, the above (5) By repeating the process of - (13), the upper conductor circuit was formed further (refer to drawing 5 (a) - drawing 6 (a)). The roughened surface was formed in the surface of the conductor circuit (the viahole 7 is included) 5 by etching the surface of the conductor circuit (the viahole 7 is included) 5 using the etching reagent used at the above-mentioned process (5), and the same etching reagent (refer to drawing 6 (b)).

[0096](15). Next, made it dissolve in diethylene glycol dimethyl ether (DMDG) so that it may become 60weight % of concentration. Oligomer (molecular weight: 4000) 46.67 weight section of the photosensitive grant which acrylic-ized 50% of the epoxy group of cresol novolak type epoxy resin (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.), 80weight % of the bisphenol A type epoxy resin (oil recovery shell company make.) in which methyl ethyl ketone was dissolved trade name: -- Epicoat 1001 15 weight section and an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals.) trade name: -- the polyfunctional acrylic monomer (the Nippon Kayaku Co., Ltd. make.) which are 2E4 MZ-CN1.6 weight section and a photosensitive monomer trade name: -- R6043 weight section -- the same -- a multivalent acrylic monomer (the Kyoei Kagaku K.K. make.) trade name: -- six ADPE1.5 weight section and a dispersed system defoaming agent (the Sannopuko make.) Trade name : Take S-

65 0.71 weight section in a container, stir and mix, and a mixed composition is prepared, as opposed to this mixed composition -- as a photopolymerization initiator -- benzophenone (made by Kanto Kagaku) 2.0 weight section, and Michler's-ketone (made by Kanto Kagaku) 0.2 weight section as a photosensitizer -- in addition, the solder resist resin composition which adjusted viscosity to 2.0 Pa·s at 25 \*\* was obtained. In the case of 60 rpm, in the case of rotor No.4 and 6 rpm, measurement of viscosity was based on rotor No.3 by the Brookfield viscometer (the Tokyo Keiki Co., Ltd. make, DVL-B type).

[0097](16) Next, the above-mentioned soldering resist composition is applied to both sides of a multilayer interconnection board by a thickness of 20 micrometers. After carrying out for 20 minutes at 70 \*\* and performing a drying process on condition of for 30 minutes at 70 \*\*, The 5-mm-thick photo mask in which the pattern of the solder resist opening was drawn was stuck to the solder resist layer, it exposed by the ultraviolet rays of 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, the development was carried out with the DMTG solution, and an opening 200 micrometers in diameter was formed. And the solder resist layer (resin insulating layer between organic layers) 14 which carried out at 120 \*\* for 1 hour for 1 hour, heat-treated [ 80 \*\* ] on the conditions of 3 hours at 150 \*\* by 1 hour and 100 \*\*, respectively, and was made to harden a solder resist layer, in which the soldering-pads portion carried out the opening and in which the thickness is 20 micrometers was formed further.

[0098](17) Next, the substrate in which the solder resist layer (resin insulating layer between organic layers) 14 was formed, Nickel chloride ( $2.3 \times 10^{-1}$ mol/l), sodium hypophosphite ( $2.8 \times 10^{-1}$ mol/l), It was immersed in the electroless nickel plating liquid of pH=4.5 containing sodium acid citrate ( $1.6 \times 10^{-1}$ mol/l) for 20 minutes, and the 5-micrometer-thick nickel plating layer 15 was formed in the opening. The substrate Gold cyanide potassium ( $7.6 \times 10^{-3}$ mol/l), Ammonium chloride ( $1.9 \times 10^{-1}$ mol/l), sodium acid citrate ( $1.2 \times 10^{-1}$ mol/l), It was immersed in the electroless plating liquid containing sodium hypophosphite ( $1.7 \times 10^{-1}$ mol/l) for 7.5 minutes on 80 \*\* conditions, and the 0.03-micrometer-thick gold plating layer 16

was formed on the nickel plating layer 15.

[0099](18) After this, soldering paste was printed to the opening of the solder resist layer 14, by carrying out a reflow at 200 \*\*, the solder bump 17 was formed and the multilayer printed wiring board which has the solder bump 17 was manufactured (refer to drawing 6 (c)).

[0100](Embodiment 2) In the process (10), it replaced with mEq company make and a mEq dirty bond, and the multilayer printed wiring board was manufactured like Embodiment 1 except having formed the roughened surface using the etching reagent which consists of hydrogen peroxide solution, sulfuric acid, and tetrazole.

[0101](Embodiment 3) Process (6) It replaces with the process of - (10) and is following (1). The multilayer printed wiring board was manufactured like Embodiment 1 except having performed formation of the resin insulating layer between layers which has an opening for viaholes using the process of - (6), and formation of the thin film conductor layer which has a roughened surface.

(1) By 0.5MPa, vacuum pressure arrival laminated, the resin film for roughened surface formation produced by the following method was stuck, carrying out temperature up to the temperature of 50-150 \*\*, and the resin film layer was formed.

[0102]Production bisphenol A type epoxy resin (weight per epoxy equivalent 469, Epicoat 1001 by oil recovery shell epoxy company) 30 weight section of the resin film for roughened surface formation, Cresol-novolak-type-epoxy-resin (weight per epoxy equivalent 215, Epiclon N-673 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 40 weight section, Triazine structure content phenol novolak resin (phenolic hydroxyl equivalent 120, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make FENO light KA-7052) 30 weight section Ethyl diethylene glycol acetate 20 weight section, Carry out heating and dissolving, stirring to solvent naphtha 20 weight section, and there End epoxidation polybutadiene rubber (Nagase Brothers Chemical Industry company make DENAREKKUSU R-45EPT) 15 weight section, and the 2-phenyl-

4, 5-bis(hydroxymethyl)imidazole grinding article 1.5 weight section, The amount part of pulverizing silica duplexs and silicon system defoaming agent 0.5 weight section were added, and the epoxy resin composition was prepared. After applying using a roll coater so that the thickness after drying the obtained epoxy resin composition on a 38-micrometer-thick PET film may be set to 50 micrometers, the resin film was produced by making it dry for 10 minutes at 80-120 \*\*.

[0103](2) Next, via the mask in which the 1.2-mm-thick breakthrough was formed on the resin film layer, With the CO<sub>2</sub> gas laser with a wavelength of 10.4 micrometers, on the beam diameter of 4.0 mm, top hat mode, 8.0 microseconds of pulse width, the diameter of 1.0 mm of the breakthrough of a mask, and the conditions of one shot, the opening for viaholes 80 micrometers in diameter was formed in the resin film layer, and it was considered as the resin insulating layer between layers.

[0104](3) The roughened surface was formed in the surface containing the internal surface of the opening for viaholes by immersing the substrate in which the opening for viaholes was formed, for 10 minutes in the 80 \*\* solution containing 60 g/l of permanganic acid, and carrying out dissolution removal of the epoxy resin particle which exists in the surface of the resin insulating layer between layers.

[0105](4) Next, after the substrate which finished the above-mentioned processing was immersed in the neutralized solution (made by SHIPUREI), it was washed in cold water. The catalyst core was made to adhere to the surface (the internal surface of the opening for viaholes is included) of the resin insulating layer between layers by giving a palladium catalyst to the surface of this substrate that carried out the surface roughening process (a roughening depth of 3 micrometers). That is, the above-mentioned substrate was immersed into the catalytic liquid containing a palladium chloride (PbCl<sub>2</sub>) and a stannous chloride (SnCl<sub>2</sub>), and the catalyst was given by depositing palladium metal.

[0106](5) Next, the substrate was immersed into the non-electrolytic copper plating solution of the following presentations, and the 0.6-3.0-micrometer-thick

non-electrolytic copper plating film was formed in the surface of the resin insulating layer between layers.

[Nonelectrolytic plating solution]

NiSO<sub>4</sub> 0.003 mol/l tartaric acid 0.200 mol/l copper sulfate 0.030 mol/l HCHO 0.050 mol/l NaOH 0.100 mol/l alpha and alpha'-bipyridyl 100 mg/l polyethylene-glycol (PEG) 0.10 g/l [Nonelectrolytic plating conditions]

It is 34 \*\* in the degree of solution temperature, and is 40 minutes. [0107](6)

Then, mEq company make and a mEq dirty bond were used for the surface of the non-electrolytic copper plating film, and average-of-roughness-height Ra formed in it the roughened surface which is 0.3 micrometer.

[0108](Embodiment 4) In the process (6), it replaced with mEq company make and a mEq dirty bond, and the multilayer printed wiring board was manufactured like Embodiment 3 except having formed the roughened surface using the etching reagent which consists of hydrogen peroxide solution, sulfuric acid, and tetrazole.

[0109](Comparative example 1) In the process of the above (10), the multilayer printed wiring board was manufactured like Embodiment 1 except not having formed a roughened surface. When the section of the substrate with which the photosensitive dry film was provided in the plating resist 3 after carrying out a development, exposure and was observed under the microscope, the form of plating resist was undercut shape which has a void at the pars basilaris ossis occipitalis.

[0110]About the multilayer printed wiring board obtained by Embodiments 1-4 and the comparative example 1. The cutter cut this multilayer printed wiring board, and when the section was observed under the microscope, with the multilayer printed wiring board of Embodiments 1-4, the conductor circuit where the pars basilaris ossis occipitalis has spread in part was seen with the multilayer printed wiring board of the comparative example 1 to a section not having been seen, as for the conductor circuit of trapezoidal shape.

[0111]About the multilayer printed wiring board obtained by Embodiments 1-4 and the comparative example 1. After carrying out the heat cycle test which repeats the thermo cycle held for 30 minutes at 125 \*\* 1000 times after holding for 30 minutes at 55 \*\*, the cutter cut the multilayer printed wiring board and the section was observed under the microscope. As a result, in the multilayer printed wiring board of Embodiments 1-4, there was no exfoliation of a conductor circuit, generating of the crack was not seen by the resin insulating layer between layers, either, and received it, and the conductor circuit which has exfoliated in part was seen in the multilayer printed wiring board of the comparative example 1, and generating of the crack was seen at a part of resin insulating layer between layers.

[0112]About the multilayer printed wiring board obtained by Embodiments 1-4 and the comparative example 1. After carrying out a heat cycle test, when the continuity test was done, in the multilayer printed wiring board of the comparative example 1, defective continuity had occurred in part to defective continuity not having occurred in the multilayer printed wiring board of Embodiments 1-4.

[0113]

[Effect of the Invention]As explained above, in order to form a roughened surface etc. in the thin film conductor layer surface according to the manufacturing method of the multilayer printed wiring board of this invention, Since the adhesion of a thin film conductor layer and a photosensitive dry film improves when both touch area increases when the physical properties on the surface of a thin film conductor layer become uniform and a photosensitive dry film is stuck to a thin film conductor layer by pressure, When a photosensitive dry film is stuck on this thin film conductor layer, bulging etc. do not occur in a photosensitive dry film, but plating resist of rectangular shape excellent in adhesion with a thin film conductor layer can be formed. Therefore, if a conductor circuit is formed in a plating-resist agensis part after forming plating resist, The section can form the conductor circuit of rectangular shape, there is no possibility that a short circuit

may occur between adjoining conductor circuits, and neither signal delay nor a signal error occurs, but the multilayer printed wiring board which is excellent in connection reliability under heat cycle conditions and high-humidity/temperature can be manufactured.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1](a) - (d) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention.

[Drawing 2](a) - (d) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention.

[Drawing 3](a) - (d) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention.

[Drawing 4](a) - (d) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention.

[Drawing 5](a) - (c) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention.

[Drawing 6](a) - (c) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the multilayer printed wiring board which used the manufacturing method of this invention.

[Drawing 7](a) - (d) is a sectional view showing a part of manufacturing process of the conventional multilayer printed wiring board.

[Explanations of letters or numerals]

1 Substrate

2 and 102 Resin insulating layer between layers

- 3 Plating resist
- 4 Lower layer conductor circuit
- 4a Roughened surface
- 5 Upper layer conductor circuit
- 6 The opening for viaholes
- 7 Viahole
- 8 Copper foil
- 9 Through hole
- 9a Roughened surface
- 10 Resin filler
- 12a Ni·metal layer
- 12b Cu metal layer
- 13 Electroplating film
- 14 Solder resist layer
- 15 Nickel·plating film
- 16 Gilding film
- 17 Solder bump
- 18 Photosensitive dry film
- 21 Mask
- 22 Roughened layer
- 105 Conductor circuit
- 112 Thin film conductor layer
- 113 Electroplating layer

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-151841

(P2002-151841A)

(43)公開日 平成14年5月24日(2002.5.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 K 3/46  
3/38

識別記号

F I

マークコード\*(参考)

H 0 5 K 3/46  
3/38

B 5 E 3 4 3  
B 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全15頁)

(21)出願番号 特願2000-345322(P2000-345322)

(22)出願日 平成12年11月13日(2000.11.13)

(71)出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72)発明者 市川慎一郎

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 薄膜導体層表面の物性が均一となり、また、薄膜導体層に感光性ドライフィルムを圧着した際に、両者の接触面積が増加することにより薄膜導体層と感光性ドライフィルムとの密着性が向上するため、薄膜導体層に密着した矩形状のめっきレジストを形成することができ、さらに、接続信頼性に優れる断面が矩形状の導体回路を形成することができる多層プリント配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】 1)薄膜導体層が形成された層間樹脂絶縁層上に感光性ドライフィルムを貼り付ける工程、2)上記感光性ドライフィルムに露光、現像処理を施すことによりめっきレジストを形成する工程、および、3)めっきレジスト非形成部に導体回路を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、上記1)の工程において、上記薄膜導体層表面に粗化面または粗化層を形成した後、感光性ドライフィルムを貼り付けることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①薄膜導体層が形成された層間樹脂絶縁層上に感光性ドライフィルムを貼り付ける工程、②前記感光性ドライフィルムに露光、現像処理を施すことによりめっきレジストを形成する工程、および、③めっきレジスト非形成部に導体回路を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、前記①の工程において、前記薄膜導体層表面に粗化面または粗化層を形成した後、感光性ドライフィルムを貼り付けることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項2】 前記粗化面または粗化層の平均粗さR<sub>a</sub>は、0.01～1μmである請求項1に記載の多層プリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層プリント配線板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 いわゆる多層ビルドアップ配線基板と呼ばれる多層プリント配線板は、セミアディティブ法等により製造されており、コアと呼ばれる0.6～1.5mm程度のガラスクロス等で補強された樹脂基板の上に、銅等による導体回路と層間樹脂絶縁層とを交互に積層することにより作製される。この多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層を介した導体回路間の接続は、バイアホールにより行われている。

【0003】 従来、ビルドアップ多層プリント配線板は、例えば、特開平9-130050号公報等に開示された方法により製造されている。すなわち、まず、銅箔が貼り付けられた銅張積層板に貫通孔を形成し、続いて無電解銅めっき処理を施すことによりスルーホールを形成する。続いて、基板の表面を導体パターン状にエッチング処理して導体回路を形成し、この導体回路の表面に無電解めっきやエッチング等により粗化面を形成し、その粗化面を有する導体回路上に層間樹脂絶縁層を形成した後、露光、現像処理を行うか、レーザ処理によりバイアホール用開口を形成し、その後、UV硬化、本硬化を経て層間樹脂絶縁層を形成する。

【0004】 さらに、層間樹脂絶縁層に粗化形成処理を施した後、形成された粗化面に薄い無電解めっき膜を形成し、この無電解めっき膜上にめっきレジストを形成した後、電気めっきにより厚付けを行い、めっきレジスト剥離後にエッチングを行って、下層の導体回路とバイアホールにより接続された導体回路を形成する。

【0005】 これを繰り返した後、最外層として導体回路を保護するためのソルダーレジスト層を形成し、ソルダーレジスト層に開口を形成し、開口部分の導体層にめっき等を施してパッドとした後、半田バンプを形成することにより、ビルドアップ多層プリント配線板を製造する。

【0006】 このような多層プリント配線板の製造方法において、めっきレジストは、薄い無電解めっき膜等の薄膜導体層上に感光性ドライフィルムを貼り付け、該感光性ドライフィルムに露光、現像処理を施すことにより形成していた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、表面に薄膜導体層を有する層間樹脂絶縁層上に直接感光性ドライフィルムを貼り付ける場合、該薄膜導体層は、その表面の一部が酸化されている等により変性していることがあり、薄膜導体層表面の物性が均一ではないため、図7に示すように、薄膜導体層112上に直接感光性ドライフィルム18を貼り付けた際に、感光性ドライフィルム18に膨れ等が発生し易かった(図7(a)参照)。そのため、露光、現像処理を施すことにより、めっきレジスト103を形成した際に、この膨れに起因してめっきレジスト103の表面が波状となって、その底部に空隙が形成される場合があり(図7(b)参照)、この後、電気めっき層113を形成すると、電気めっき層113は

20 この空隙部分にも形成されてしまい(図7(c)参照)、めっきレジスト103および薄膜導体層112の除去を行うことにより形成する導体回路105は、底部が広がった形状となることがあった(図7(d)参照)。

【0008】 このような形状の導体回路では、隣接する導体回路同士の底部の間隔が狭く、隣接する導体回路間で短絡が発生しやすいという問題点があった。特に、L/S=35/35のような幅の狭い導体回路間では、上記のような問題が起り易かった。なお、上記L/Sとは、導体配線の幅と導体配線間の距離のことであり、これを本明細書においては、以下、単にL/Sという。また、このような形状の導体回路では、多層プリント配線板のインピーダンスの整合が図りにくく、信号遅延や信号エラーが発生することがあった。

【0009】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、底部に空隙が形成されることなく、表面が平坦なめっきレジストを形成することができるため、隣接する導体回路間で短絡の発生するおそれがなく、信号遅延や信号エラーが発生せず、ヒートサイクル条件下や高温高湿下において接続信頼性に優れる多層プリント配線板を製造する方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、薄膜導体層表面に粗化面または粗化層を形成することにより、粗化面または粗化層を含む薄膜導体層表面の物性が均一となり、また、薄膜導体層に感光性ドライフィルムを圧着した際に、両者の接触面積が増加することにより薄膜導体層と感光性ドライフィルムとの密着性が向上するため、薄膜導体層

に密着した矩形状のめっきレジストを形成することができることを見いだし、以下に示す内容を要旨構成とする本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明の多層プリント配線板の製造方法は、①薄膜導体層が形成された層間樹脂絶縁層上に感光性ドライフィルムを貼り付ける工程、②上記感光性ドライフィルムに露光、現像処理を施すことによりめっきレジストを形成する工程、および、③めっきレジスト非形成部に導体回路を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、上記①の工程において、上記薄膜導体層表面に粗化面または粗化層を形成した後、感光性ドライフィルムを貼り付けることを特徴とする。

【0012】上記多層プリント配線板の製造方法において、上記粗化面または粗化層の平均粗さRaは、0.01～1μmであることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の多層プリント配線板の製造方法は、①薄膜導体層が形成された層間樹脂絶縁層上に感光性ドライフィルムを貼り付ける工程、②上記感光性ドライフィルムに露光、現像処理を施すことによりめっきレジストを形成する工程、および、③めっきレジスト非形成部に導体回路を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、上記①の工程において、上記薄膜導体層表面に粗化面または粗化層（以下、両者を合わせて単に粗化面等ともいう）を形成した後、感光性ドライフィルムを貼り付けることを特徴とする。

【0014】このような本発明の多層プリント配線板の製造方法によれば、薄膜導体層表面に粗化面等を形成するため、薄膜導体層表面の物性が均一となり、また、薄膜導体層に感光性ドライフィルムを圧着した際に、両者の接触面積が増加することにより薄膜導体層と感光性ドライフィルムとの密着性が向上するため、該薄膜導体層上に感光性ドライフィルムを貼り付けた際に、感光性ドライフィルムに膨れ等が発生せず、薄膜導体層と密着した矩形状のめっきレジストを形成することができる。

【0015】そのため、めっきレジストを形成した後、めっきレジスト非形成部に導体回路を形成すると、その断面が矩形状の導体回路を形成することができ、隣接する導体回路間で短絡の発生するおそれがなく、信号遅延や信号エラーが発生せず、ヒートサイクル条件下や高温高湿下において、接続信頼性に優れる多層プリント配線板を製造することができる。

【0016】本発明の製造方法では、薄膜導体層が形成された層間樹脂絶縁層上に感光性ドライフィルムを貼り付ける工程において、上記薄膜導体層表面に粗化面等を形成した後、感光性ドライフィルムを貼り付ける。

【0017】上記粗化面を形成する方法としては、例えば、エッチング処理が挙げられ、上記粗化層を形成する方法としては、例えば、酸化-還元処理、無電解めっき

処理等が挙げられる。これらのなかでは、エッチング処理が望ましい。これは、薄膜導体層表面を加工することにより粗化面を形成した場合には、薄膜導体層表面に他の層等を介することなく、直接、電気めっきにより密着性に優れた導体層を形成することができるからである。

【0018】上記エッチング処理を行う際に使用するエッチング液としては、例えば、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液、過酸化水素水と硫酸とテトラゾールとの混合液等が挙げられる。上記酸化-還元処理としては、例えば、NaOH、NaClO<sub>2</sub>およびNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を含む水溶液を酸化浴とし、NaOHおよびNaBH<sub>4</sub>を含む水溶液を還元浴とする酸化-還元処理等が挙げられる。上記無電解めっき処理としては、例えば、Cu-Ni-P針状合金めっき処理等が挙げられる。

【0019】上記粗化面等の平均粗さRaは、0.01～1μmであることが望ましい。上記平均粗さRaが0.01μm未満では、薄膜導体層とめっきレジストとの密着性が余り向上せず、一方、上記平均粗さRaが1μmを超えると、めっきレジストを剥離する際に、粗化面等を含む薄膜導体層表面に該めっきレジストが残留することがあり、次に、エッチングによりめっきレジスト下の薄膜導体層を除去する際にエッチング液が浸透しにくく、薄膜導体層を確実に除去することができず、これが、短絡の原因となることがある。より望ましくは、0.1～0.5μmである。この範囲であれば、薄膜導体層とめっきレジストとの密着性、および、めっきレジストの剥離容易性という相反する特性をバランス良く両立することができるからである。

【0020】図1(a)～(d)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。このような本発明の多層プリント配線板の製造方法では、図1に示すように、薄膜導体層112上に、粗化面22を形成し、さらにその上に感光性ドライフィルム18を貼り付けていたため、感光性ドライフィルム18に膨れ等が発生しない（図1(a)参照）。そのため、露光、現像処理を施すことにより、底部に空隙が形成されることがなく、断面が矩形状のめっきレジスト103を形成することができる（図1(b)参照）。

従って、この後、電気めっきを施すと、薄膜導体層との密着性に優れ、断面が矩形状の電気めっき層113を形成することができ（図1(c)参照）、さらに、めっきレジスト103を剥離し、エッチング処理により薄膜導体層を除去することにより、隣接する導体回路間で短絡の発生するおそれがなく、層間樹脂絶縁層やソルダーレジスト層との密着性に優れる導体回路105を形成することができる（図1(d)参照）。

【0021】次に、このような本発明の多層プリント配線板の製造方法について、工程順に簡単に説明する。

【0022】(1) まず、樹脂基板の表面に下層導体回路を有する配線基板を作製する。樹脂基板としては、無機

繊維を有する樹脂基板が望ましく、具体的には、例えば、ガラス布エポキシ基板、ガラス布ポリイミド基板、ガラス布ビスマレイミドートリアジン樹脂基板、ガラス布フッ素樹脂基板等が挙げられる。また、上記樹脂基板の両面に銅箔を貼った銅張積層板を用いてもよい。

【0023】通常、この樹脂基板にドリルで貫通孔を設け、該貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施してスルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっきが好ましい。さらに、銅箔の厚付けのために電気めっきを行ってもよい。この電気めっきとしては銅めっきが好ましい。この後、スルーホール内壁等に粗化処理を施し、スルーホールを樹脂ペースト等で充填し、その表面を覆う導電層を無電解めっきもしくは電気めっきにて形成してもよい。

【0024】上記粗化処理の方法としては、例えば、黒化（酸化）-還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu-Ni-P針状合金めっきによる処理等が挙げられる。上記工程を経て、基板上の全面に形成された銅のベタパターン上にフォトリソグラフィーの手法を用いてエッチングレジストを形成し、続いて、エッチングを行うことにより、下層導体回路を形成する。この後、必要に応じて、導体回路の形成により、エッチングされ、凹部となった部分に樹脂等を充填してもよい。

【0025】(2) 次に、形成された下層導体回路に、必要により粗化処理を施す。粗化処理の方法としては、上記した方法、すなわち、黒化（酸化）-還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu-Ni-P針状合金めっきによる処理等が挙げられる。また、下層導体回路に粗化処理を施さず、下層導体回路が形成された基板を樹脂成分を溶解した溶液に浸漬することにより、下層導体回路の表面に樹脂からなる層を形成し、その上に形成する層間樹脂絶縁層との密着性を確保してもよい。

【0026】(3) 次に、上記(2)で作製した下層導体回路を有する配線基板の両面に、層間樹脂絶縁層を形成する。上記層間樹脂絶縁層の材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の一部を感光化した樹脂またはこれらの複合樹脂を使用することができる。層間樹脂絶縁層は、未硬化の樹脂を塗布して形成してもよく、また、未硬化の樹脂フィルムを熱圧着して形成してもよい。さらに、未硬化の樹脂フィルムの片面に銅箔などの金属層が形成された樹脂フィルムを貼付してもよい。このような樹脂フィルムを使用する場合は、バイアホール形成部分の金属層をエッチングした後、レーザ光を照射して開口を設ける。金属層が形成された樹脂フィルムとしては、樹脂付き銅箔などを使用することができる。

【0027】これらの層間樹脂絶縁層を形成する材料の具体例としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリ

フェニレン系樹脂（PPE、PPG等）、フッ素系樹脂等が挙げられる。上記ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、上記ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、これらの樹脂の共重合体等が挙げられ、上記フッ素系樹脂としては、例えば、エチル/テトラフルオロエチレン共重合樹脂（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）等が挙げられる。

10 【0028】また、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との複合樹脂として、例えば、粗化面形成用樹脂組成物を用いることもできる。

【0029】上記粗化面形成用樹脂組成物としては、例えば、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して難溶性の未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質が分散されたもの等が挙げられる。なお、上記「難溶性」および「可溶性」という語は、同一の粗化液に同一時間浸漬した場合に、相対的に溶解速度の早いものを便宜上「可溶性」といい、相対的に溶解速度の遅いものを便宜上「難溶性」と呼ぶ。

20 【0030】上記耐熱性樹脂マトリックスとしては、層間樹脂絶縁層に上記粗化液を用いて粗化面を形成する際に、粗化面の形状を保持できるものが好ましく、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、これらの複合体等が挙げられる。また、感光性樹脂を用いることにより、層間樹脂絶縁層に露光、現像処理を用いてバイアホール用開口を形成してもよい。

30 【0031】上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。また、上記熱硬化性樹脂を感光化する場合は、メタクリル酸やアクリル酸等を用い、熱硬化基を（メタ）アクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂の（メタ）アクリレートが望ましい。さらに、1分子中に、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂がより望ましい。上述の粗化面を形成することができるばかりでなく、耐熱性等にも優れているため、ヒートサイクル条件下においても、導体回路に応力の集中が発生せず、導体回路と層間樹脂絶縁層との間で剥離が発生しにくい。

40 【0032】上記熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルファン、ポリスルファン、ポリフェニレンスルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0033】上記酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質は、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹

脂および液相ゴムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

【0034】上記無機粒子としては、例えば、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、カリウム化合物、マグネシウム化合物、ケイ素化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0035】上記アルミニウム化合物としては、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム等が挙げられ、上記カルシウム化合物としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等が挙げられ、上記カリウム化合物としては、例えば、炭酸カリウム等が挙げられ、上記マグネシウム化合物としては、例えば、マグネシア、ドロマイド、塩基性炭酸マグネシウム、タルク等が挙げられ、上記ケイ素化合物としては、例えば、シリカ、ゼオライト等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0036】上記アルミナ粒子は、ふつ酸で溶解除去することができ、炭酸カルシウムは塩酸で溶解除去することができる。また、ナトリウム含有シリカやドロマイドはアルカリ水溶液で溶解除去することができる。

【0037】上記樹脂粒子としては、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等からなるものが挙げられ、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に浸漬した場合に、上記耐熱性樹脂マトリックスよりも溶解速度の早いものであれば特に限定されず、具体的には、例えば、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂等）、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ビスマレイミドートリアジン樹脂等挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0038】なお、上記エポキシ樹脂は、酸や酸化剤に溶解するものや、これらに難溶性のものを、オリゴマーの種類や硬化剤を選択することにより任意に製造することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に非常によく溶けるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂をイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂は、クロム酸には溶解しにくい。

【0039】上記樹脂粒子は予め硬化処理されていることが必要である。硬化させておかないと上記樹脂粒子が樹脂マトリックスを溶解させる溶剤に溶解してしまうため、均一に混合されてしまい、酸や酸化剤で樹脂粒子のみを選択的に溶解除去することができないからである。

【0040】上記金属粒子としては、例えば、金、銀、銅、スズ、亜鉛、ステンレス、アルミニウム、ニッケル、鉄、鉛等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また、上記金属粒子は、絶縁性を確保するために、表層が樹脂等により被覆されていてもよい。

【0041】上記ゴム粒子としては、例えば、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリクロロブレンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリルゴム、多硫系剛性ゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、ABS樹脂等が挙げられる。

【0042】また、上記ゴム粒子として、例えば、ポリブタジエンゴム、エポキシ変性、ウレタン変性、（メタ）アクリロニトリル変性等の各種変性ポリブタジエンゴム、カルボキシル基を含有した（メタ）アクリロニトリル・ブタジエンゴム等を使用することもできる。これらのゴム粒子を使用することにより、該ゴム粒子が酸あるいは酸化剤に溶解しやすくなる。つまり、酸を用いてゴム粒子を溶解する際には、強酸以外の酸でも溶解することができ、酸化剤を用いてゴム粒子を溶解する際には、比較的酸化力の弱い過マンガン酸でも溶解することができる。また、クロム酸を用いた場合でも、低濃度で溶解することができる。そのため、酸や酸化剤が層間樹脂絶縁層表面に残留することなく、後述するように、粗化面形成後、塩化パラジウム等の触媒を付与する際に、触媒が付与されなかったり、触媒が酸化されたりすることはない。これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0043】上記可溶性の物質を、2種以上混合して用いる場合、混合する2種の可溶性の物質の組み合わせとしては、樹脂粒子と無機粒子との組み合わせが望ましい。両者とも導電性が低いため、層間樹脂絶縁層の絶縁性を確保することができるとともに、難溶性樹脂との間で熱膨張の調整が図りやすく、粗化面形成用樹脂組成物からなる層間樹脂絶縁層にクラックが発生せず、層間樹脂絶縁層と上層導体回路との間で剥離が発生しないからである。

【0044】上記液相樹脂としては、上記熱硬化性樹脂の未硬化溶液を使用することができ、このような液相樹脂の具体例としては、例えば、未硬化のエポキシオリゴマーとアミン系硬化剤の混合液等が挙げられる。上記液相ゴムとしては、例えば、上記したポリブタジエンゴム、エポキシ変性、ウレタン変性、（メタ）アクリロニトリル変性等の各種変性ポリブタジエンゴム、カルボキシル基を含有した（メタ）アクリロニトリル・ブタジエンゴム等の未硬化溶液等を使用することができる。

【0045】上記液相樹脂や液相ゴムを用いて上記感光性樹脂組成物を調製する場合には、耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質とが均一に相溶しない（つまり相分離するように）ように、これらの物質を選択する必要がある。上記基準により選択された耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質とを混合することにより、上記耐熱性樹脂マトリックスの「海」の中に液相樹脂または液相ゴムの「島」が分散している状態、または、液相樹脂または液相ゴムの「海」の中に、耐熱性樹脂マトリックスの「島」が分散している状態の感光性樹脂組成物を調製す

9  
することができる。

【0046】そして、このような状態の感光性樹脂組成物を硬化させた後、「海」または「島」の液相樹脂または液相ゴムを除去することにより粗化面を形成することができる。

【0047】上記粗化液として用いる酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸、硝酸や、蟻酸、酢酸等の有機酸等が挙げられるが、これらのなかでは有機酸を用いることが望ましい。粗化処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。上記酸化剤としては、例えば、クロム酸、クロム硫酸、アルカリ性過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム等）の水溶液等を用いることが望ましい。また、上記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が望ましい。

【0048】上記可溶性の物質の平均粒径は、10μm以下が望ましい。また、平均粒径が2μm以下の平均粒径の相対的に大きな粗粒子と平均粒径が相対的に小さな微粒子とを組み合わせて使用してもよい。即ち、平均粒径が0.1～0.5μmの可溶性の物質と平均粒径が1～2μmの可溶性の物質とを組み合わせる等である。

【0049】このように、平均粒子と相対的に大きな粗粒子と平均粒径が相対的に小さな微粒子とを組み合わせることにより、無電解めっき膜の溶解残渣をなくし、めっきレジスト下のパラジウム触媒量を少なくし、さらに、浅くて複雑な粗化面を形成することができる。さらに、複雑な粗化面を形成することにより、粗化面の凹凸が小さくても実用的なピール強度を維持することができる。上記粗粒子は平均粒径が0.8μmを超える2.0μm未満であり、微粒子は平均粒径が0.1～0.8μmであることが望ましい。

【0050】上記粗粒子と微粒子とを組み合わせることにより、浅くて複雑な粗化面を形成することができるのは、使用する粒子径が粗粒子で平均粒径2μm未満であると、これらの粒子が溶解除去されても形成されるアンカーは浅くなり、また、除去される粒子は、相対的に粒子径の大きな粗粒子と相対的に粒子径の小さな微粒子の混合粒子であるから、形成される粗化面が複雑になるのである。このような複雑な粗化面を形成することにより、浅い粗化面でも実用的なピール強度を維持することができる。

【0051】また、この場合、使用する粒子径が、粗粒子で平均粒径2μm未満であると、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることはなく、形成した層間樹脂絶縁層は層間絶縁性に優れている。なお、上記粗化面形成用樹脂組成物において、可溶性の物質の粒径とは、可溶性の物質の一番長い部分の長さである。

【0052】また、粗粒子は平均粒径が0.8μmを超える2.0μm未満であり、微粒子は平均粒径が0.1～0.8μmであると、粗化面の深さは概ねRmax=3

μm程度となり、セミアディティブ法では、無電解めっき膜をエッチング除去しやすいだけではなく、無電解めっき膜下のパラジウム触媒をも簡単に除去することができ、また、実用的なピール強度1.0～1.3kg/cmを維持することができる。

【0053】上記可溶性の物質の形状は特に限定されず、球状、破碎状等が挙げられる。また、上記可溶性の物質の形状は、一様な形状であることが望ましい。均一な粗さの凹凸を有する粗化面を形成することができるからである。

【0054】上記粗化面形成用樹脂組成物は基板上等に塗布することができるよう有機溶剤を含有するものであってもよいし、基板上等に圧着することができるようフィルム状に成形されたもの（以下、粗化面形成用樹脂フィルムともいう）でもよい。上記粗化面形成用樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合、その含有量は、10重量%以下であることが望ましい。

【0055】上記粗化面形成用樹脂フィルムにおいて、上記可溶性の物質は、上記耐熱性樹脂マトリックス中にほぼ均一に分散されていることが望ましい。均一な粗さの凹凸を有する粗化面を形成することができ、樹脂フィルムにバイアホールやスルーホールを形成しても、その上に形成する上層導体回路との密着性を確保することができるからである。また、上記粗化面形成用樹脂フィルムは、粗化面を形成する表層部だけに可溶性の物質を含有するよう形成されていてもよい。それによって、粗化面形成用樹脂フィルムの表層部以外は酸または酸化剤にさらされることがないため、層間樹脂絶縁層を介した導体回路間の絶縁性が確実に保たれる。

【0056】上記粗化面形成用樹脂フィルムにおいて、難溶性樹脂中に分散している可溶性の物質の配合量は、粗化面形成用樹脂フィルムに対して、3～40重量%が望ましい。可溶性の物質の配合量が3重量%未満では、所望の凹凸を有する粗化面を形成することができない場合があり、40重量%を超えると、酸または酸化剤を用いて可溶性の物質を溶解した際に、樹脂フィルムの深部まで溶解してしまい、樹脂フィルムからなる層間樹脂絶縁層を介した導体回路間の絶縁性を維持できず、短絡の原因となる場合がある。

【0057】上記粗化面形成用樹脂フィルムは、上記可溶性の物質、上記耐熱性樹脂マトリックス以外に、硬化剤、その他の成分等を含有していることが望ましい。上記硬化剤としては、例えば、イミダゾール系硬化剤、アミン系硬化剤、グアニジン系硬化剤、これらの硬化剤のエポキシアダクトやこれらの硬化剤をマイクロカプセル化したもの、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフォニウム・テトラフェニルボレート等の有機ホスフィン系化合物等が挙げられる。

【0058】上記硬化剤の含有量は、粗化面形成用樹脂フィルムに対して0.05～10重量%であることが望

ましい。0.05重量%未満では、粗化面形成用樹脂フィルムの硬化が不充分であるため、酸や酸化剤が粗化面形成用樹脂フィルムに侵入する度合いが大きくなり、粗化面形成用樹脂フィルムの絶縁性が損なわれることがある。一方、1.0重量%を超えると、過剰な硬化剤成分が樹脂の組成を変性せることがあり、信頼性の低下を招いたりしてしまうことがある。

【0059】上記その他の成分としては、例えば、粗化面の形成に影響しない無機化合物あるいは樹脂等のフィラーが挙げられる。上記無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ドロマイド等が挙げられ、上記樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレン樹脂、メラニン樹脂、オレフィン系樹脂等が挙げられる。これらのフィラーを含有させることによって、熱膨脹係数の整合や耐熱性、耐薬品性の向上等を図りプリント配線板の性能を向上させることができる。

【0060】また、上記粗化面形成用樹脂フィルムは、溶剤を含有していてもよい。上記溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートやトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0061】(4) 次に、層間樹脂絶縁層を硬化する一方で、その層間樹脂絶縁層に露光および現像処理、もしくは、レーザ処理を行うことによりバイアホール用開口を形成する。層間樹脂絶縁層の開口は、粗化面形成用樹脂組成物の樹脂マトリックスが熱硬化樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂等の場合は、レーザー光や酸素プラズマ等を用いて行い、感光性樹脂である場合には、露光現像処理にて行う。なお、露光現像処理は、バイアホール用開口形成のための円パターンが描画されたフォトマスク(ガラス基板がよい)を、円パターン側を感光性の層間樹脂絶縁層の上に密着させて載置した後、露光し、現像処理液に浸漬するか、現像処理液をスプレーすることにより行う。充分な凹凸形状の粗化面を有する導体回路上に形成された層間樹脂絶縁層を硬化させることにより、導体回路との密着性に優れた層間樹脂絶縁層を形成することができる。

【0062】上記レーザ光を用いて、バイアホール用開口を設ける場合、使用するレーザ光としては、例えば、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)レーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザ、YAGレーザ等が挙げられる。これらのなかでは、エキシマレーザや短パルスの炭酸ガスレーザが好ましい。

【0063】エキシマレーザは、後述するように、バイアホール用開口を形成する部分に貫通光が形成されたマスク等を用いることにより、一度に多数のバイアホール用開口を形成することができ、また、短パルスの炭酸ガ

スレーザは、開口内の樹脂残りが少なく、開口周縁の樹脂に対するダメージが小さいからである。

【0064】また、エキシマレーザのなかでも、ホログラム方式のエキシマレーザを用いることが望ましい。ホログラム方式とは、レーザ光をホログラム、集光レンズ、レーザマスク、転写レンズ等を介して目的物に照射する方式であり、この方式を用いることにより、一度の照射で層間樹脂絶縁層に多数の開口を効率的に形成することができる。

10 【0065】また、炭酸ガスレーザを用いる場合、そのパルス間隔は、10<sup>-4</sup>～10<sup>-3</sup>秒であることが望ましい。また、開口を形成するためのレーザを照射する時間は、1.0～5.00μ秒であることが望ましい。バイアホール用開孔を形成する部分に貫通孔が形成されたマスクの貫通孔は、レーザ光のスポット形状を真円にするために、真円である必要があり、上記貫通孔の径は、0.1～2mm程度が望ましい。

【0066】レーザ光にて開口を形成した場合、特に炭酸ガスレーザを用いた場合には、デスマニア処理を行うことが望ましい。上記デスマニア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩等の水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができる。また、酸素プラズマ、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>と酸素の混合プラズマやコロナ放電等で処理してもよい。また、低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

【0067】(5) 次に、必要により、バイアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層の表面を粗化する。粗化面形成用樹脂組成物を用いて層間樹脂絶縁層を形成した場合、層間樹脂絶縁層の粗化は、粗化面形成用樹脂組成物層の表面に存在する耐熱性樹脂粒子等を酸または酸化剤で溶解除去することにより行う。酸処理等により形成する粗化面の高さは、R<sub>max</sub>=0.01～2.0μmが望ましい。導体回路との密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、0.1～5μmが望ましい。密着性を確保しつつ、金属層を除去することができるからである。

【0068】上記酸処理を行う際には、リン酸、塩酸、硫酸、または、蟻酸や酢酸などの有機酸を用いることができ、特に有機酸を用いるのが望ましい。粗化形成処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにいくからである。上記酸化処理は、クロム酸、過マンガン酸塩(過マンガン酸カリウム等)を用いることが望ましい。

【0069】(6) 次に、層間樹脂絶縁層およびバイアホールの開口部の表面にCu、Ni、P、Pd、CoおよびW等の金属からなる薄膜導体層を形成する。上記薄膜導体層は単独の金属からなるものであってもよいし、2種以上の金属からなるものであってもよい。また、上記薄膜導体層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。この薄膜導体層の厚さは、0.1～5μmが

望ましく、0.5~2 μmがより望ましい。また、上記薄膜導体層は、スパッタリング、めっき、もしくは、スパッタリングおよびめっきを行うことにより形成することが望ましい。

【0070】(7) 次に、上記薄膜導体層表面に、粗化面等を形成する。上記粗化面等は、上述したようにエッチング処理、黒化-還元処理または無電解めっき処理等を施すことにより形成する。

(8) 続いて、上記(7)で形成した粗化面等を含む薄膜導体層上にめっきレジストを形成する。このめっきレジストは、感光性ドライフィルムを粗化面等を含む薄膜導体層上に貼り付けた後、露光、現像処理を施すことにより形成される。

【0071】(9) 次に、層間樹脂絶縁層上に形成した粗化面等を含む薄膜導体層をめっきリードとして電気めっきを行い、導体回路を厚付けする。電気めっき膜の膜厚は、5~30 μmが好ましい。上記電気めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。この時、バイアホール用開口を電気めっきで充填してフィルドビア構造としてもよい。

【0072】(10)電気めっき膜を形成した後、めっきレジストを剥離し、めっきレジストの下に存在していた粗化面等を含む薄膜導体層をエッチングにより除去し、独立した導体回路とする。エッチング液としては、例えば、硫酸-過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸等が挙げられる。また、前述した第二銅錯体と有機酸とを含有するエッチング液を用いて、導体回路間のエッチングと同時に粗化面を形成してもよい。

【0073】(11)必要により、(3)~(10)の工程を繰り返し、さらに、必要により、最上層の導体回路に上記(3)の工程と同様の条件で無電解めっきやエッチング等を施し、最上層の導体回路上に粗化層または粗化面を形成する。

【0074】次に、最上層の導体回路を含む基板面にロールコータ法等によりソルダーレジスト樹脂組成物を塗布し、レーザ処理、露光、現像処理等による開口処理を行い、硬化処理等を行うことにより、ソルダーレジスト層を形成する。そしてこの後、ソルダーレジスト層の開口部分に半田パンプを形成することによりプリント配線板の製造を終了する。

【0075】また、この工程で、製品認識文字などを形成するための文字印刷工程やソルダーレジスト層の改質のために、酸素や四塩化炭素などのプラズマ処理を適時行ってもよい。以上的方法は、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

【0076】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0077】(実施例1)

A. ポリオレフィン系樹脂組成物からなる樹脂フィルムの作製

(i) 500mlのn-ヘプタン中に、スチレン104gおよびブチルリチウム10.8gを溶解させ、70℃で3時間加熱した。

(ii)上記処理を行った溶液中に、エチレン:ブタジエンの容量比が3:1の混合ガスを吹き込みながら、70℃で5時間放置した。

【0078】(iii) この後、さらにI<sub>2</sub>を添加し、100℃で1時間放置することにより、n-ヘプタンを除去した。

(iv) 残った生成物をアセトンにて洗浄し、未反応物およびLiIを除去した。その後、粒径が0.1 μmで球状のメラニンと粒径が0.05 μmの球状のメラニンを2:1の割合で配合し、凝集せずに分散するように混合した。

【0079】(v) (iv)の工程で得られた混合物のうち、50gを再度500mlのn-ヘプタンに溶解させ、さらに1gの過酸化ベンゾイルを溶かした後、この溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に薄く広げ、このフィルム状物を50℃まで加熱した後、さらに1℃/分でゆっくりと加熱し、100℃に達した後、30分放置することにより溶剤を除去した。このようにして、40 μmの厚さの半硬化状態のポリオレフィンオリゴマーからなる樹脂フィルムが得られた。

【0080】B. 樹脂充填材の調製

(i) ビスフェノールF型エポキシモノマー(油化シェル社製、分子量:310、YL983U)100重量部、

表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径が1.6 μmで、最大粒子の直径が15 μm以下のSiO<sub>2</sub>球状粒子(アドマテックス社製、CRS-1101-CE)170重量部およびレベリング剤(サンノプロ社製ペレノールS4)1.5重量部を容器にとり、攪拌混合することにより、その粘度が23±1℃で40~50Pa·sの樹脂充填材を調製した。なお、硬化剤として、イミダゾール硬化剤(四国化成社製、2EZ-4MZ-CN)6.5重量部を用いた。

【0081】C. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ0.8mmのガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂からなる基板1の両面に18 μmの銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした(図2(a)参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に下層導体回路4とスルーホール9を形成した。

【0082】(2)スルーホール9および下層導体回路4を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH(10g/1)、NaClO<sub>2</sub>(40g/1)、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(6g/1)を含む水溶液を黒化浴(酸化浴)とする

黒化処理、および、NaOH (10 g/l)、NaBH<sub>4</sub> (6 g/l) を含む水溶液を還元浴とする還元処理を行い、そのスルーホール9を含む下層導体回路4の全表面に粗化面4a、9aを形成した(図2(b)参照)。

【0083】(3) 上記Bに記載した樹脂充填材を調製した後、下記の方法により調製後24時間以内にスルーホール9内、および、基板1の片面の導体回路非形成部と導体回路4の外縁部とに樹脂充填材10の層を形成した。すなわち、まず、スキージを用いてスルーホール内に樹脂充填材を押しこんだ後、100°C、20分の条件で乾燥させた。次に、導体回路非形成部に相当する部分が開口したマスクを基板上に載置し、スキージを用いて、凹部となっている導体回路非形成部に樹脂充填材10の層を形成し、100°C、20分の条件で乾燥させた(図2(c)参照)。

【0084】(4) 上記(3)の処理を終えた基板の片面を、#600のベルト研磨紙(三共理化学社製)を用いたベルトサンダー研磨により、導体回路外縁部に形成された樹脂充填材10の層や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材10の層の上部を研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。なお、必要に応じて、研磨の前後にエッティングを行い、スルーホール9のランド9aおよび下層導体回路4に形成された粗化面4aを平坦化してもよい。この後、100°Cで1時間、150°Cで1時間の加熱処理を行い、樹脂充填材の層を完全に硬化させた。

【0085】このようにして、スルーホール9や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材10の表層部および下層導体回路4の表面を平坦化し、樹脂充填材10と下層導体回路4の側面4aとが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール9の内壁面9aと樹脂充填材10とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た(図2(d)参照)。

【0086】(5) 次に、上記(4)の処理を終えた基板の両面に、エッティング液をスプレーで吹きつけ、一旦平坦化された下層導体回路4の表面とスルーホール9のランド表面とをエッティングすることにより、下層導体回路4の全表面に粗化面4a、9aを形成した(図3(a)参照)。エッティング液として、イミダゾール銅(I)錯体10重量部、グリコール酸7重量部、塩化カリウム5重量部からなるエッティング液(メック社製、メックエッチボンド)を使用した。

【0087】(6) 次に、基板の両面に、上記Aにおいて作製した厚さ40μmのポリオレフィン系樹脂組成物からなるフィルムを温度160°C、圧力1MPaで圧着、積層し、上記ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層間樹脂絶縁層2を形成した(図3(b)参照)。形成された層間樹脂絶縁層の厚さは、30μmであった。

【0088】(7) 次に、波長0.248μmのエキシマ

レーザにて、ポリオレフィン系樹脂組成物からなる層間樹脂絶縁層2に直径80μmのバイアホール用開口6を設けた(図3(c)参照)。この後、酸素プラズマを用いてデスマニア処理を行った。

【0089】(8) 次に、日本真空技術株式会社製のSV-4540を用い、Niをターゲットにしたスパッタリングを、気圧0.6Pa、温度80°C、電力200W、時間5分間の条件で行い、Ni金属層12aを層間樹脂絶縁層2の表面に形成した(図3(d)参照)。このとき、形成されたNi金属層12aの厚さは0.1μmであった。

【0090】(9) 次に、上記SV-4540を用いて、Cuをターゲットにしたスパッタリングを、気圧0.6Pa、温度80°C、電力200W、時間5分間の条件で行い、Ni金属層12aの表面に厚さ0.5μmのCu金属層12bを形成した。(図4(a)参照)。

【0091】(10) 続いて、Cu金属層12bの表面に、上記(5)で用いたエッティング液と同様のエッティング液を用いて、平均粗さRaが0.3μmの粗化面(図示せず)を形成した。なお、平均粗さRaの測定は、表面粗さ形状測定機(東京精密社製、サーフコム130A/480A)を用いて行った。

【0092】(11) 市販の感光性ドライフィルムを粗化面に貼り付け、マスクを載置して、100mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理を行うことより、厚さ15μmのめっきレジスト3を設けた(図4(b)参照)。

【0093】(12) ついで、レジスト非形成部に以下の条件で電気銅めっきを施し、厚さ15μmの電気銅めっき膜13を形成した(図4(c)参照)。

[電気めっき水溶液]

硫酸	2.24 mol/l
硫酸銅	0.26 mol/l
添加剤	19.5 ml/l
	(アトテックジャパン社製、カバラシドHL)

[電気めっき条件]

電流密度	1 A/dm <sup>2</sup>
時間	65分
温度	22±2°C

【0094】(13) さらにめっきレジストを5%KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト下の粗化面を含むCu金属層12bおよびNi金属層12a無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液でエッティング処理して溶解除去し、独立の上層導体回路5(バイアホール7を含む)とした(図4(d)参照)。

【0095】(14) 続いて、上記(5)～(13)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成した(図5(a)～図6(a)参照)。さらに、上記した工程(5)で用いたエッティング液と同様のエッティング液を用いて、導体回路(バイアホール7を含む)5の表面をエッ

チングすることにより導体回路（バイアホール7を含む）5の表面に粗化面を形成した（図6（b）参照）。

【0096】（15）次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に60重量%の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量：4000）46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート1001）15重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多官能アクリルモノマー（日本化薬社製、商品名：R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄化学社製、商品名：DPE6A）1.5重量部、分散系消泡剤（サンノプロ社製、商品名：S-65）0.71重量部を容器にとり、攪拌、混合して混合組成物を調製し、この混合組成物に對して光重合開始剤としてベンゾフェノン（関東化学社製）2.0重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学社製）0.2重量部を加えて、粘度を25°Cで2.0Pa·sに調整したソルダーレジスト樹脂組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、DVL-B型）で60r.p.m.の場合はローターNo.4、6r.p.m.の場合はローターNo.3によった。

【0097】（16）次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20μmの厚さで塗布し、70°Cで20分間、70°Cで30分間の条件で乾燥処理を行った後、ソルダーレジスト開口部のパターンが描画された厚さ5mmのフォトマスクをソルダーレジスト層に密着させて1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線で露光し、DMT G溶液で現像処理し、200μmの直径の開口を形成した。そして、さらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件でそれぞれ加熱処理を行ってソルダーレジスト層を硬化させ、半田パッド部分が開口した、その厚さが20μmのソルダーレジスト層（有機層間樹脂絶縁層）14を形成した。

【0098】（17）次に、ソルダーレジスト層（有機層間樹脂絶縁層）14を形成した基板を、塩化ニッケル（2.3×10<sup>-1</sup>mol/l）、次亜リン酸ナトリウム（2.8×10<sup>-1</sup>mol/l）、クエン酸ナトリウム（1.6×10<sup>-1</sup>mol/l）を含むpH=4.5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5μmのニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板をシアノ化金カリウム（7.6×10<sup>-3</sup>mol/l）、塩化アンモニウム（1.9×10<sup>-1</sup>mol/l）、クエン酸ナトリウム（1.2×10<sup>-1</sup>mol/l）、次亜リン酸ナトリウム（1.7×10<sup>-1</sup>mol/l）を含む無電解めっき液に80°Cの条件で7.5分間浸漬して、ニッケルめっき層15上に、厚さ0.03μ

mの金めっき層16を形成した。

【0099】（18）この後、ソルダーレジスト層14の開口に半田ペーストを印刷して、200°Cでリフローすることにより半田バンプ17を形成し、半田バンプ17を有する多層プリント配線板を製造した（図6（c）参照）。

【0100】（実施例2）工程（10）において、メック社製、メックエッチボンドに代えて、過酸化水素水と硫酸とテトラゾールとからなるエッティング液を用いて粗化面を形成した以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0101】（実施例3）工程（6）～（10）の工程に代えて、以下の（1）～（6）の工程を用いてバイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層の形成と、粗化面を有する薄膜導体層の形成を行った以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

（1）下記の方法で作製した粗化面形成用樹脂フィルムを、温度50～150°Cまで昇温しながら、0.5MPaで真空圧着ラミネートして貼り付け、樹脂フィルム層を形成した。

【0102】粗化面形成用樹脂フィルムの作製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量49、油化シェルエポキシ社製エピコート1001）30重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量215、大日本インキ化学工業社製 エピクロンN-673）40重量部、トリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂（フェノール性水酸基当量120、大日本インキ化学工業社製 フェノライトKA-705）2) 30重量部をエチルジグリコールアセテート20重量部、ソルベントナフサ20重量部に攪拌しながら加熱溶解させ、そこへ末端エポキシ化ポリブタジエンゴム（ナガセ化成工業社製 デナレックスR-45EPT）15重量部と2-フェニル-4、5-ビス（ヒドロキシメチル）イミダゾール粉碎品1.5重量部、微粉碎シリカ2重量部、シリコン系消泡剤0.5重量部を添加しエポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物を厚さ38μmのPETフィルム上に乾燥後の厚さが50μmとなるようにロールコーテーを用いて塗布した後、80～120°Cで10分間乾燥させることにより、樹脂フィルムを作製した。

【0103】（2）次に、樹脂フィルム層上に、厚さ1.2mmの貫通孔が形成されたマスクを介して、波長10.4μmのCO<sub>2</sub>ガスレーザにて、ビーム径4.0mm、トップハットモード、パルス幅8.0μ秒、マスクの貫通孔の径1.0mm、1ショットの条件で樹脂フィルム層に、直径80μmのバイアホール用開口を形成し、層間樹脂絶縁層とした。

【0104】（3）バイアホール用開口を形成した基板を、60g/lの過マンガン酸を含む80°Cの溶液に10分間浸漬し、層間樹脂絶縁層の表面に存在するエポキ

シ樹脂粒子を溶解除去することにより、バイアホール用開口の内壁面を含むその表面に粗化面を形成した。

【0105】(4) 次に、上記処理を終えた基板を、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗いした。さらに、粗面化処理(粗化深さ3μm)した該基板の表面に、パラジウム触媒を付与することにより、層間樹脂絶縁層の表面(バイアホール用開口の内壁面を含む)に触媒核を付着させた。即ち、上記基板を塩化パラジウム(PbCl<sub>2</sub>)と塩化第一スズ(SnCl<sub>2</sub>)とを含む触媒液中に浸漬し、パラジウム金属を析出させることにより触媒を付与した。

【0106】(5) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に、基板を浸漬し、層間樹脂絶縁層の表面に厚さ0.6～3.0μmの無電解銅めっき膜を形成した。

〔無電解めっき水溶液〕

NiSO <sub>4</sub>	0.003	mol/l	1
酒石酸	0.200	mol/l	1
硫酸銅	0.030	mol/l	1
HCHO	0.050	mol/l	1
NaOH	0.100	mol/l	1
α, α' -ビピリジル	100	mg/l	
ポリエチレングリコール(PEG)	0.10	g/l	

〔無電解めっき条件〕

34℃の液温度で40分

【0107】(6) 続いて、無電解銅めっき膜の表面に、メック社製、メックエッチボンドを用いて、平均粗さRaが0.3μmの粗化面を形成した。

【0108】(実施例4) 工程(6)において、メック社製、メックエッチボンドに代えて、過酸化水素水と硫酸とテトラゾールとからなるエッティング液を用いて粗化面を形成した以外は、実施例3と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0109】(比較例1) 上記(10)の工程において、粗化面を形成しなかった以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。なお、感光性ドライフィルムを露光、現像処理した後、めっきレジスト3の設けられた基板の断面を顕微鏡で観察したところ、めっきレジストの形状は、底部に空隙を有するアンダーカット形状であった。

【0110】実施例1～4および比較例1で得られた多層プリント配線板について、該多層プリント配線板をカッターで切断し、その断面を顕微鏡で観察したところ、実施例1～4の多層プリント配線板では、断面が台形状の導体回路はみられなかったのに対し、比較例1の多層プリント配線板では、一部に底部が広がっている導体回路がみられた。

【0111】さらに、実施例1～4および比較例1で得られた多層プリント配線板について、-55℃で30分間保持した後、125℃で30分間保持するヒートサイクルを1000回繰り返すヒートサイクル試験を実施し

た後、多層プリント配線板をカッターで切断し、その断面を顕微鏡で観察した。その結果、実施例1～4の多層プリント配線板では、導体回路の剥離はなく、層間樹脂絶縁層にクラックの発生もみられなかったのに対し、比較例1の多層プリント配線板では、一部に剥離している導体回路が見られ、また、層間樹脂絶縁層の一部にクラックの発生がみられた。

【0112】さらに、実施例1～4および比較例1で得られた多層プリント配線板について、ヒートサイクル試験を実施した後、導通試験を行ったところ、実施例1～4の多層プリント配線板では、導通不良が発生していなかったのに対し、比較例1の多層プリント配線板では、一部に導通不良が発生していた。

【0113】

【発明の効果】以上説明したように本発明の多層プリント配線板の製造方法によれば、薄膜導体層表面に粗化面等を形成するため、薄膜導体層表面の物性が均一となり、また、薄膜導体層に感光性ドライフィルムを圧着した際に、両者の接触面積が増加することにより薄膜導体層と感光性ドライフィルムとの密着性が向上するため、該薄膜導体層上に感光性ドライフィルムを貼り付けた際に、感光性ドライフィルムに膨れ等が発生せず、薄膜導体層との密着性に優れた矩形状のめっきレジストを形成することができる。そのため、めっきレジストを形成した後、めっきレジスト非形成部に導体回路を形成すると、その断面が矩形状の導体回路を形成することができ、隣接する導体回路間で短絡の発生するおそれがなく、信号遅延や信号エラーが発生せず、ヒートサイクル条件下や高温高湿下において、接続信頼性に優れる多層プリント配線板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図2】(a)～(d)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図3】(a)～(d)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図4】(a)～(d)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図5】(a)～(c)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図6】(a)～(c)は、本発明の製造方法を用いた多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図7】(a)～(d)は、従来の多層プリント配線板

の製造工程の一部を示す断面図である。

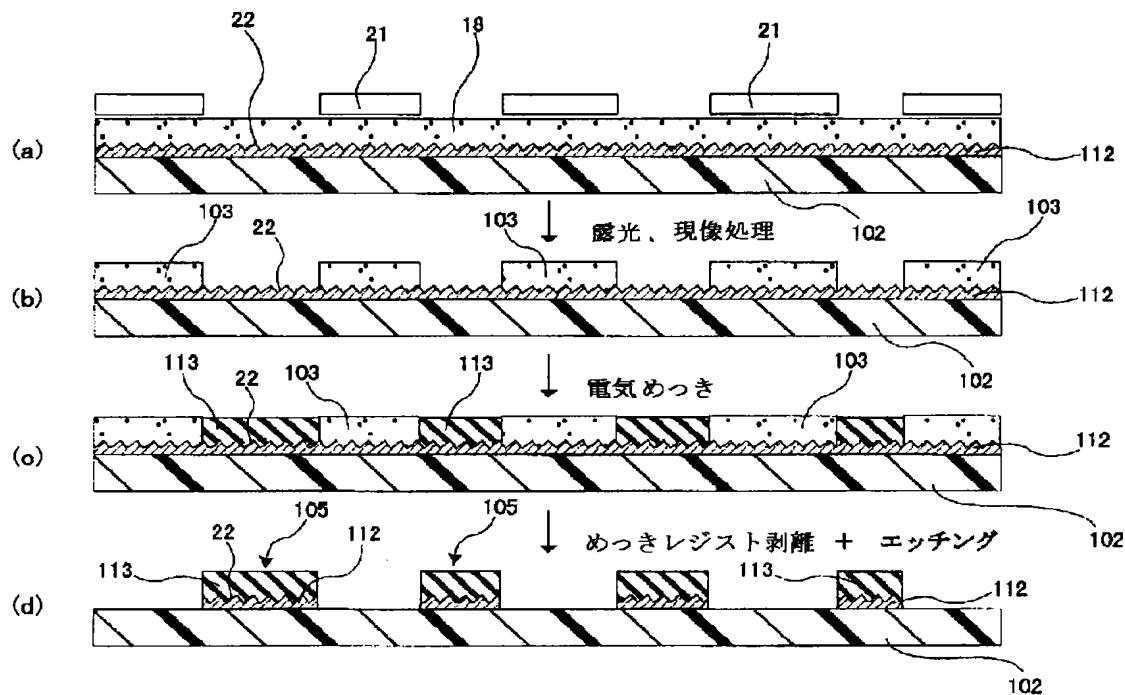
【符号の説明】

- 1 基板
- 2、102 層間樹脂絶縁層
- 3 めっきレジスト
- 4 下層導体回路
- 4 a 粗化面
- 5 上層導体回路
- 6 バイアホール用開口
- 7 バイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 9 a 粗化面
- 10 樹脂充填材

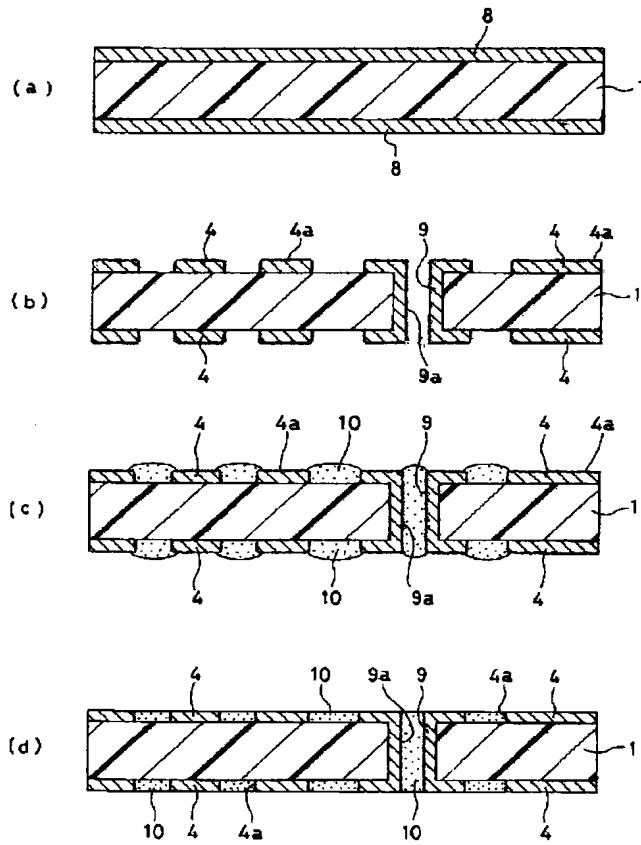
- \* 12 a Ni 金属層
- 12 b Cu 金属層
- 13 電気めっき膜
- 14 ソルダーレジスト層
- 15 ニッケルめっき膜
- 16 金めっき膜
- 17 はんだバンプ
- 18 感光性ドライフィルム
- 21 マスク
- 10 22 粗化層
- 105 導体回路
- 112 薄膜導体層
- 113 電気めっき層

\*

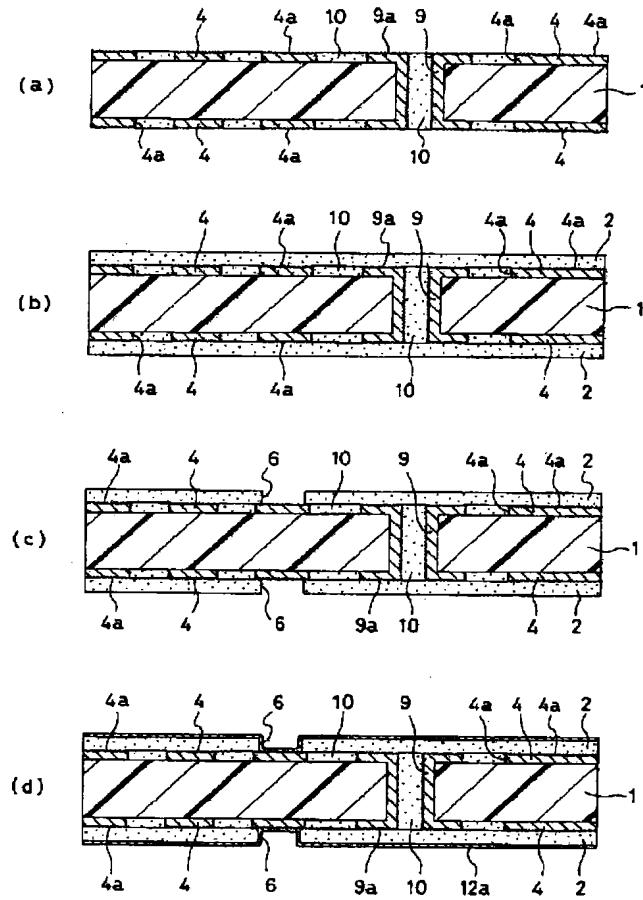
【図1】



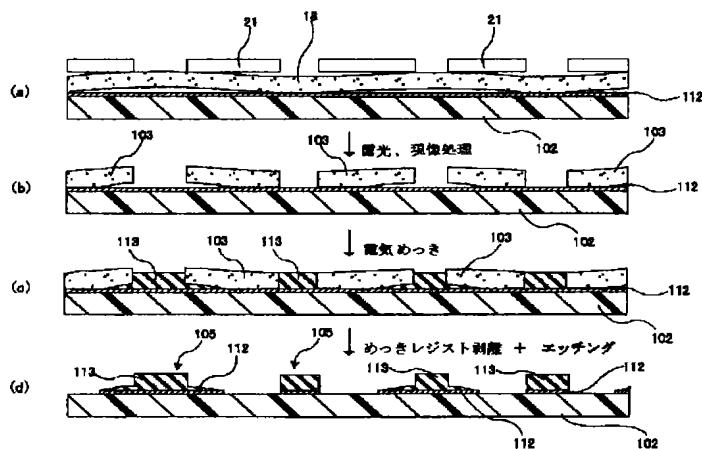
【図2】



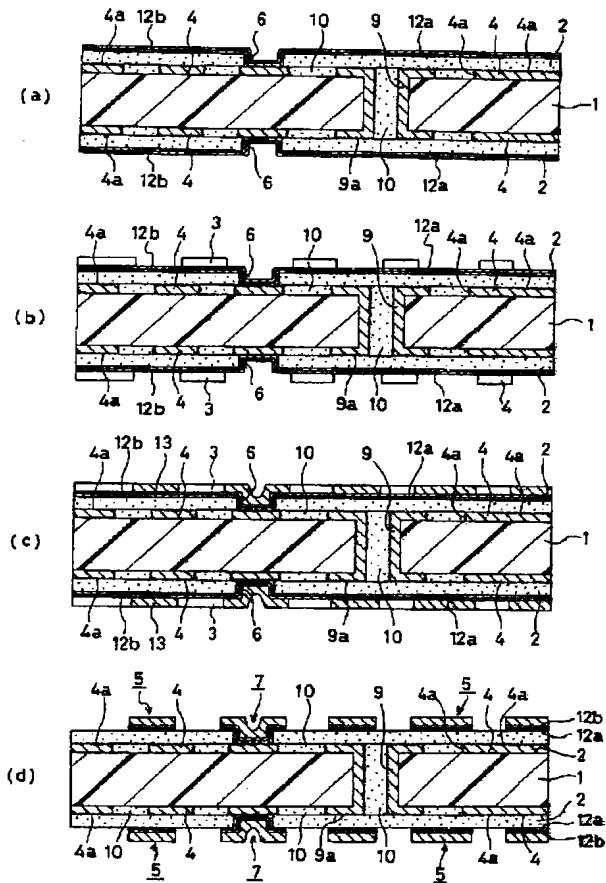
【図3】



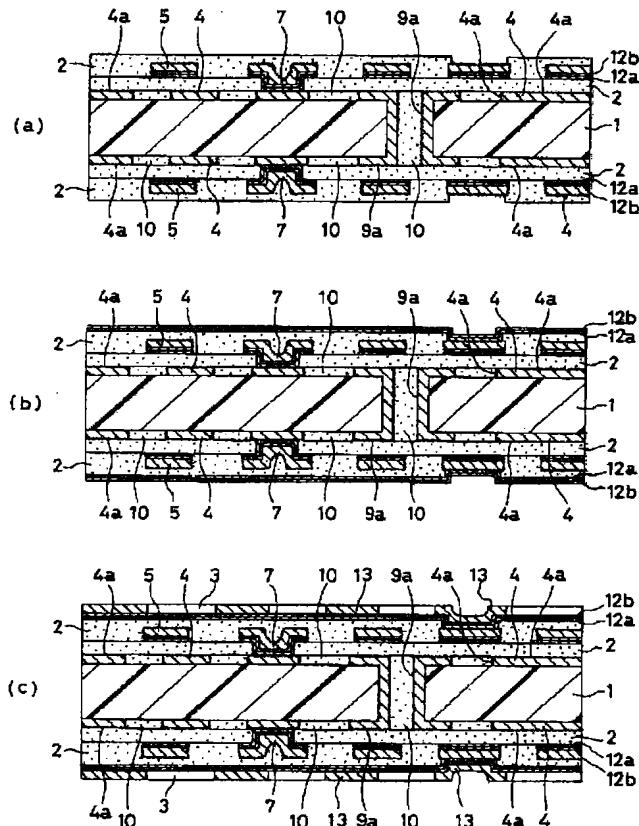
【図7】



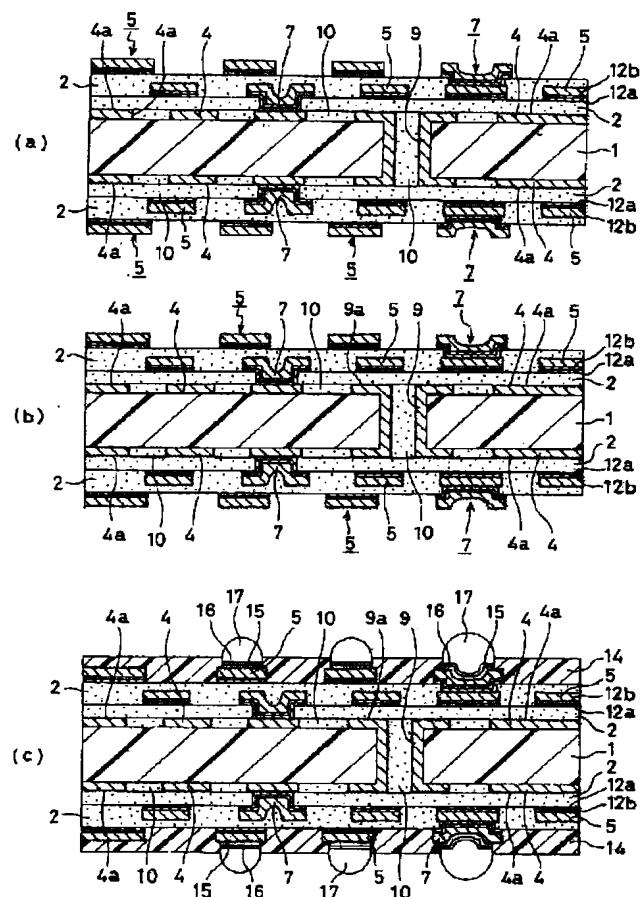
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5E343 AA02 AA12 AA15 AA17 AA36  
 AA37 BB16 BB21 BB71 CC33  
 CC43 CC50 CC62 DD33 DD43  
 DD76 EE17 EE52 ER16 ER18  
 GG04  
 5E346 AA05 AA06 AA12 AA15 AA32  
 BB01 CC04 CC09 CC31 CC54  
 CC58 DD01 DD22 DD33 EE33  
 EE38 GG17 GG22 GG23 GG27  
 HH11